

Université de Montréal

Le cycle du mercure dans les sédiments de la rivière Saint-Maurice impacté par des perturbations  
du paysage: hydroélectricité, feu de forêt et coupes forestières

*Par*

Lise Millera Ferriz

Département des Sciences Biologiques, Faculté des Arts et des Sciences

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

en Sciences Biologiques, option Recherche

Juillet 2020

© Lise Millera Ferriz, 2020

Université de Montréal

Département des Sciences Biologiques, Faculté des Arts et des Sciences

---

*Ce mémoire intitulé*

**Le cycle du mercure dans les sédiments de la rivière Saint-Maurice impacté par des perturbations du paysage: hydroélectricité, feu de forêt et coupes forestières**

*Présenté par*

**Lise Millera Ferriz**

*A été évalué par un jury composé des personnes suivantes*

**Jean-François Lapierre**

Président-rapporteur

**Marc Amyot**

Directeur de recherche

**David Walsh**

Codirecteur de recherche

**François Guillemette**

Examineur externe

# Résumé

Les barrages au fil de l'eau devraient tripler dans la prochaine décennie en réponse à la transition mondiale vers les énergies renouvelables. Or, contrairement aux barrages à réservoir dont les impacts sur le cycle du mercure (Hg) sont bien connus, très peu d'études ont évalué l'impact des barrages au fil de l'eau sur la mobilisation et la transformation du Hg en méthylmercure (MeHg), une neurotoxine bioaccumulable et bioamplifiable le long de la chaîne trophique. Malgré la surface limitée d'inondations créée par ces petits ouvrages comparés aux barrages avec réservoirs, les retenues d'eau créées en amont pourraient tout de même contribuer à créer des conditions propices à la méthylation du Hg. Cette étude a été conduite sur la rivière St.Maurice (QC, Canada) présente dans un paysage soumis à la construction récente de deux barrages au fil de l'eau et de milieux humides artificiels et à la présence concomitante de perturbations du paysage: un feu de forêt et de la coupe de bois. Les résultats montrent une augmentation du pourcentage de méthylmercure (%MeHg) de 2 à 3 fois dans les zones inondées comparées aux sites références ou en aval des barrages. De plus, une augmentation des concentrations en mercure total (THg) et en matière organique (MO) est observée dans ces mêmes zones inondées soumises aux perturbations du paysage. Cela suggère que les feux de forêt et la coupe de bois auraient contribué au transfert de MO lié au Hg en provenance du bassin versant vers la rivière, comme indiqué par la corrélation positive entre le ratio C/N et le % MeHg. L'accumulation de MO et Hg dans les retenues d'eau créées par les barrages au fil de l'eau seraient alors des lieux propices à la stimulation de la communauté procaryotique méthylatrice dont le gène marqueur *hgcA* a été détecté à tous les sites avec une composition très diverse, dominée par les méthanogènes, les sulfato-réducteurs et les fermenteurs dans ce système. A la lumière de ces résultats, nous proposons que les futures études concernant les barrages au fil de l'eau intègrent le paysage dans son ensemble et établissent un suivi des concentrations de Hg avant, pendant et après la construction.

**Mots-clés :** Mercure, méthylmercure, rivière, paysage, barrages au fil de l'eau, matière organique, *hgcA*.

# Abstract

Run-of-river dams (RoRs) are expected to triple in the next decade in response to the global transition to renewable energy. However, unlike reservoir dams whose impacts on the mercury (Hg) cycle are well known, very few studies have evaluated the impact of RoRs on the mobilization and transformation of Hg into methylmercury (MeHg), a bioaccumulative and bioamplifiable neurotoxin along the trophic chain. Despite the limited area of flooding created by these small structures compared to reservoir dams, the pondages created upstream could still contribute to creating conditions conducive to the methylation of Hg. This study was carried out on the St. Maurice River (QC, Canada) located in a riverscape recently influenced by the recent construction of two RoRs and artificial wetlands and to the concomitant presence of disturbances in the landscape. The results show an increase in the percentage of methylmercury (% MeHg) from 2 to 3 times in the flooded areas compared to the reference sites or downstream sites. In addition, an increase in total mercury (THg) and organic matter (MO) concentrations are observed in these same flooded areas subject to landscape disturbances: forest fire and logging. It suggests that forest fires and logging are contributing to the transfer of MO bound to Hg from the watershed to the river, as indicated by the positive correlation between the C / N ratio and % MeHg. The accumulation of MO and Hg in the pondages are likely favorable to the stimulation of the prokaryotic methylating community whose *hgcA* marker gene was detected at all sites with a very diverse composition, dominated by methanogens, sulfate-reducers and fermenters in this system. In the light of these results, we suggest that future studies on RoRs integrate the landscape as a whole and establish a monitoring of Hg concentrations before, during and after construction.

**Keywords:** Mercury, methylmercury, River, landscape, run-of-river dams, organic matter, *hgcA*.

# Table des matières

Résumé .....	3
Abstract .....	4
Table des matières .....	5
Liste des tableaux .....	8
Liste des figures .....	9
Liste des sigles et abréviations .....	12
Remerciements .....	14
CHAPITRE 1 : Introduction générale .....	16
1.1. Organisation du mémoire .....	17
1.2. Le mercure.....	19
1.2.1. Problématique liée au mercure .....	20
1.2.2. Le cycle du mercure et ses sources naturelles et anthropiques .....	21
1.2.3. Le mercure dans les sédiments des systèmes aquatiques d'eau douce .....	23
1.3. La méthylation du mercure .....	25
1.3.1. Le cluster <i>hgcAB</i> dans l'environnement et les communautés méthylatrices .....	26
1.3.2. Les facteurs influençant la méthylation du mercure .....	28
1.4. Perturbations du paysage et impact sur le cycle du mercure.....	32
1.4.1. L'hydroélectricité : quelle différence entre barrage à réservoir et barrage au fil de l'eau? 33	
1.4.2. Les milieux humides et le cycle du Hg .....	36
1.4.3. L'influence des feux de forêt sur le cycle du mercure .....	37
1.4.4. Les activités de coupes forestières et leurs impacts .....	38

1.5.	Mise en contexte de l'étude.....	40
1.5.1.	La rivière Saint-Maurice (QC, Canada) .....	41
1.5.2.	Objectifs de l'étude .....	43
CHAPITRE 2 : Profils de méthylmercure et des communautés microbiennes méthyliatrices dans les sédiments fluviaux affectés par les centrales hydroélectriques au fil de l'eau .....		46
Contribution des co-auteurs à l'article .....		47
Methylmercury and methylating microbial community profiles in river sediments affected by run-of-the-river hydroelectric power plants .....		48
2.1.	Highlights.....	49
2.2.	Graphical abstract.....	49
2.3.	Abstract .....	50
2.4.	<i>Keywords</i> .....	50
2.5.	Introduction .....	51
2.6.	Material and Methods.....	54
2.6.1.	Sites description .....	54
2.6.2.	Sampling.....	54
2.6.3.	Total mercury and methylmercury analyses .....	55
2.6.4.	Organic matter proportion and coarse quality.....	56
2.6.5.	Metagenomic Analysis.....	57
2.6.5.1.	DNA extraction and sequencing .....	57
2.6.5.2.	Metagenome assembly and annotation .....	57
2.6.5.3.	Analysis of <i>hgcA</i> , <i>dsrB</i> , and <i>mcrA</i> gene diversity and abundance.....	57
2.6.6.	Statistical Analysis .....	58
2.7.	Results .....	59
2.7.1.	Mercury, methylmercury and organic matter along the river section.....	59

2.7.2. Relationship between organic matter and total mercury .....	60
2.7.3. Linkage between C/N ratio and methylation potential.....	63
2.7.4. Abundance and composition of the mercury methylating community .....	64
2.7.5. Contribution of different metabolic guilds to the methylating prokaryotic community .....	65
2.8. Discussion .....	69
2.8.1. Sediments from pondages have higher methylation potential .....	69
2.8.2. Carbon cycling drives Hg accumulation in pondages .....	70
2.8.3. Abundance and diversity of the Hg methylating prokaryotic community .....	72
2.8.4. Major players in Hg methylation of the surface sediment in the St. Maurice River....	73
2.9. Conclusion.....	76
2.10. Acknowledgments .....	77
CHAPITRE 3 : Conclusions et Perspectives.....	78
3.1. Retour sur les objectifs.....	79
3.2. Contribution, points forts/faibles et perspectives de cette étude .....	83
Références bibliographiques .....	87
Annexes : Informations supplémentaires du Chapitre 2 .....	110

# Liste des tableaux

<b>Table S1.</b> Characteristics of the sampling sites including their name, sampling year and localization, Dissolved Organic Carbon (DOC), pH, Total Nitrogen (TN) and Total Phosphorus (TP) in water and % Organic Matter (OM), Carbon/Nitrogen ratio (C/N) and dominant composition in sediments.....	112
<b>Table S2.</b> THg and MeHg concentrations in the organic-rich layer of the soils of a natural forest, a logged forest and a burned forest surrounding the St. Maurice River.....	112
<b>Table S3.</b> Metagenomic data file include the query sequences from HgcA hmmsearch and their taxonomic assignation (Excel file attached).....	112



# Liste des figures

- Figure 1.1.** Cycle biogéochimique simplifié du mercure dans les systèmes aquatiques. Les processus de photo-réduction et de photo-déméthylation (soleil), de méthylation et de déméthylation microbiologique (bâtonnets) ainsi que la bioamplification du méthylmercure ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) y sont illustrés. Reproduit avec la permission de Leclerc et al. 2014. ....22
- Figure 1.2.** Représentation schématique simplifiée du rôle de la matière organique dissoute (MOD), d'origine allochtone ou autochtone dans le cycle du Hg. La matière organique va intervenir à plusieurs niveaux du processus : (1) elle va promouvoir le transfert du Hg des bassins versants vers les milieux aquatiques adjacents, (2) elle va constituer une source d'électrons pour les communautés procaryotiques méthylatrices, (3) elle va réguler la biodisponibilité du Hg inorganique.....31
- Figure 1.3. Représentation schématique d'un barrage au fil de l'eau.** En tirant parti d'une faible élévation (entre 1 et 15 mètres), l'eau de la rivière est déroutée vers un canal en passant à travers des turbines afin de créer la force motrice nécessaire à la production d'électricité. L'eau dérive donc à travers le canal de faible vitesse et est ensuite redirigée dans sa totalité dans le chemin principal de la rivière. Le bassin supérieur créé par le barrage contient une capacité de stockage faible, raison pour laquelle on ne le dénomme pas réservoir. Figure adaptée de Gibeau et al., 2016. ....35
- Figure 1.4.** Localisation de la rivière St. Maurice et des principaux barrages présents. 1=Gouin ; 2=Chute-Allard ; 3= Rapide des cœurs ; 4= Rapide Blanc ; 5= Trenche ; 6= Beaumont ; 7=La Tuque ; 8= Grand-mère ; 9= Shawinigan2-3 ; 10= La Gabelle. Figure tirée de Vadnais et al. 2012. ....42
- Figure 2.1:** Biogeographic gradient of [THg], [MeHg], %MeHg and %OM in surface sediments (bulk). Histogram representation of (A) [THg], (B) [MeHg], (C) %MeHg, (D) % of organic matter, in the 15 sites sampled along the Saint-Maurice River. Each site is ordered from upstream to downstream. The error bars stand for standard deviation (N=2 to 5). Because the CAUP-10 site was difficult to sample, it was pooled with the mean 5 cm of the cores (n=5). ....60
- Figure 2.2:** Relationship between Hg variables and organic matter (OM) in the 15 sites samples along the St Maurice River. Relationship between (A) Total mercury (ng/g, dw) and OM (%), (B) Methylmercury (ng/g, dw) and OM (%), (C) % MeHg (ratio MeHg/THg) and OM (%). In yellow,

the sites flooded by Chute-Allard RoR, in blue, the sites flooded by Rapides-des-coeurs RoR, in red, artificial channels and in pink, the sites downstream both RoRs. Vertical error bars mean standard deviation on THg measures and horizontal error bars, standard deviation on OM measures. Colors are presented according to Figure 2.1.....61

**Figure 2.3:** Relationship between %MeHg and CN ratio. Linear regression between the %MeHg and CN ratio. Each point represents the mean of the 5 first cm and the mean of the replicates. Vertical error bars stand for standard deviation on %MeHg between replicates, horizontal error bars stand for standard deviation on CN ratio between replicates .....63  
.....66

**Figure 2.4:** Prokaryotic diversity of the Hg methylating community in the sediments of the St-Maurice river along a gradient of perturbations. (A) The relative abundances of the dominant classes in all pooled samples. (B) The relative abundance of dominant class level in each sites of the river section. ....66  
.....67

**Figure 2.5** Relationship between marker gene for the main metabolic guilds involved in Hg methylation and the *hgcA* gene encoding putative corrinoid proteins involved in mercury methylation. Linear regression between (A) the *mcrA* gene encoding a methylA transferase involved in methanogenesis, and the abundance of *hgcA* gene assigned to methanogens (methanomicrobia) ( $r^2=0.75$ ) (B) the *dsrB* gene encoding a dissimulatory sulfite reductase involved in sulfate reduction and *hgcA* gene assigned to putative sulfate reducers (Syntrophie, BSN\_033 and Desulfobacteria). ....67

**Figure 2.6:** Relationship between total *hgcA* abundance and abundance of *hgcA* assigned to sulfate reducers and methanogens. Linear regression between (A) the total *hgcA* gene abundance and *hgcA* gene assigned to Methanomicrobia abundance ( $r^2=0.54$ ) (B) the total *hgcA* gene abundance and *hgcA* gene assigned to putative sulfate reducers (Syntrophie, BSN\_033 and Desulfobacteria) ( $r^2=0.53$ ). ....68

**Quality control THg and MeHg analysis** ..... 110

**Figure S1.** Sampling site locations in the subsection of the St. Maurice River between the Atikamekw reserve of Wemotaci, upstream and the Blanc Reservoir, downstream. The inset focuses on the sector of the Chute-Allard Run-of-River. CAUP stands for Chute-Allard Upstream,

CADW for Chute-Allard Downstream, REF2 for a reference site, CC for the constructed channels;  
..... 113

**Figure S2.** Depth profiles of the % MeHg in one site of each sector (CAUP, RDC and CC) .... 114

**Figure S3.** Depth profiles of the %MeHg and the C/N ratio in different sites from 2018 sampling  
year ..... 115

**Figure S4.** Plot of the relation between MeHg, THg concentrations and %MeHg and *hgcA* gene  
abundance..... 116

**Figure S5.** Abundance in number of sequences of *hgcA*, *mcrA* and *dsrB* gene per millions  
sequences..... 117

**Figure S6.** Non Metric Multidimensional Scaling (NMDS) performed on each sites and sediment  
depth using Bray-Curtis Dissimilarity distance. Stress core=0.12 ..... 118

# Liste des sigles et abréviations

% ..... Pourcent ou pourcentage

± ..... Plus ou moins

µg/g ..... Microgrammes par grammes

Acétyl-coA ..... Acétyl-coenzyme A

BR ..... Reservoir Blanc

C ..... Carbone

C/ N ..... Ratio de Carbone élémentaire par rapport à l'Azote élémentaire

CA ..... Chute-Allard

CADW ..... Sites situés en aval de Chute-Allard

CAUP ..... Sites situés en amont de Chute-Allard

CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup> ..... Méthylmercure

COD ..... Carbone Organique Dissous

CRSNG ..... Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Genie du Canada

dw ..... Poids humide/ Dry weight

GES/GHG ..... Gaz à Effets de Serre/ Greenhouse Gases

ha ..... Hectares

Hg ..... Mercure

Hg<sup>0</sup> ..... Mercure élémentaire

Hg<sup>2+</sup> ..... Mercure inorganique

HgT/THg ..... Mercure total/Total mercury

HQ ..... Hydro-Québec

Km ..... Taux de méthylation  
km<sup>2</sup> ..... Kilomètres carrés  
MeHg ..... Méthylmercure  
MO/OM ..... Matière organique/Organic Matter  
MOD/DOM ..... Matière Organique Dissoute/Dissolved Organic Matter  
N ..... Azote  
p ..... p-value  
PNUE..... Programme des Nations Unies pour l'Environnement  
*r*<sup>2</sup> ..... Coefficient de corrélation  
RDC ..... Rapide-des-cœurs  
RoRs ..... Barrages au fil de l'eau/Run-of-River dams  
S ..... Soufre  
SRB ..... Bactéries Sulfato-Réductrices  
St ..... Saint

# Remerciements

Ce mémoire est l'aboutissement de deux années de maîtrise de recherche. Mon expérience québécoise aura été très riches en émotions et en expériences. J'aimerais remercier chaleureusement Marc pour m'avoir permis de faire cette aventure, de m'avoir fait confiance et accompagné dans ce cheminement pas à pas. Merci David pour m'avoir inclus dans ton équipe, m'avoir permis d'ajouter ce volet génomique qui me tenait à cœur en m'accompagnant dans ce nouvel apprentissage. Merci à Dominic Bélanger pour sa bonne humeur, son sourire, son aide au laboratoire ! Et ses cours de prononciations (un brin brun, ça se prononce différemment !). Je tiens à remercier Kathy et Maria qui ont mis une belle humeur dans le laboratoire et qui m'ont aidé à fournir de belles données pour le projet. Merci à l'ensemble du laboratoire Amyot, qui a beaucoup évolué entre mon arrivée et mon départ : Perrine, Jay, Melissa, Gwyneth, MC, Maxime, Tania, Kim et Dominic P. Et un grand merci au labo Walsh : Makayla, Suzanne, Rebecca, Wentworth, Veronika, Vera et Thomas.

Un grand merci à Marc pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser deux années de terrain en territoire attikamekw, certainement l'une des expériences de ce long parcours qui m'aura le plus épanouie, enrichie, appris et motivé. Merci à Maxime de les avoir menés d'une main de fer dans un gant de velours, et à tous mes collègues qui étaient présents sur ces deux années et avec qui nous avons passés de bons moments : Charles, Chanel, Jasmin, Jay, Dom, Makayla, Kim et Maxime

J'aimerais remercier le programme CNRSG EcoLac, qui a financé ma maîtrise de recherche. Ce programme m'a permis de faire des rencontres, d'assister à des cours intéressants et de réaliser un stage à l'Université d'Ottawa avec le professeur Alexandre Poulain. Merci à lui et à son équipe de feu qui m'ont si bien accueilli : Mija, Galen, Noémie, Jessica.

Je remercie Tania et Kim pour leur soutien infailible surtout pendant cette période de rédaction intense en confinement bien plus dure que je ne l'imaginai. Merci infiniment pour votre présence et nos échanges ! J'aimerais également remercier Richard pour son amitié et la découverte du bloc...un bon défouloir! et merci à Maxime, c'était enrichissant et l'fun de travailler avec toi au labo et sur le terrain !

Je tiens à remercier mes amis de par chez moi dans le Sud ! Pauline, merci d'être toujours à l'écoute, de partager tes enjeux avec moi et d'accueillir les miens, ces moments partagés avec toi au téléphone sont précieux, Cyril, merci pour ton soutien et pour tous nos échanges enflammés de messages vocaux sur Whatsapp et Mathias, je suis toujours heureuse d'échanger avec toi sur toutes nos expériences nouvelles et nos découvertes. Vos visites ici au Québec ont été géniales!

Ingrid et Sylvain, merci pour m'avoir initié à la vie montréalaise et m'avoir accueilli à bras ouverts. Les (très) nombreuses randonnées que nous avons partagées, Été comme Hiver, ont été déterminantes dans le maintien de ma santé mentale ! Quelle joie de les partager avec vous et le meilleur, c'est qu'il y en a toujours plus à découvrir ! Ingrid, ton amitié est précieuse. Tes conseils ont toujours été enrichissants et m'ont permis d'aborder les enjeux d'une autre manière. Merci de me permettre d'entrevoir d'autres horizons et de me laisser entrer dans l'univers de ton doctorat. Et merci d'être intense !

Merci à ma famille qui me manque beaucoup : maman, papa, Juju, 'Issa, Marie, Françoise. Tous nos coups de fils à travers l'océan m'ont fait du bien, m'ont changé les idées et m'ont permis de me reconnecter avec vous. Ça y est je suis le point de rendre mon « devoir » maman !

Merci à Bastien, mon amoureux qui m'a supporté dans mes crises de panique, de découragement, d'euphorie, de joie et qui a partagé tous ces moments avec moi. Je suis fière qu'on évolue et qu'on avance ensemble dans nos enjeux respectifs Esti qu'on est bien ici au Québec !

# CHAPITRE 1 : Introduction générale

« On court deux dangers spirituels à ne pas posséder une ferme. Le premier est de croire que la nourriture pousse dans les épiceries. Le second de penser que la chaleur provient de la chaudière

»

Citation, Aldo Leopold, *Almanach d'un compté des sables*



## 1.1. Organisation du mémoire

Ce mémoire de maîtrise porte sur la problématique du cycle du mercure dans une rivière soumise à des perturbations multiples du paysage impliquant la construction de barrages au fil de l'eau. Les résultats de cette étude présentés dans le chapitre 2 seront prochainement soumis dans une revue scientifique. Cette étude revêt une importance particulière dans le contexte de l'expansion des énergies renouvelables et tout particulièrement l'hydroélectricité. Nous émettons des conclusions concernant l'impact concomitant de perturbations du paysage et de barrages au fil de l'eau en prenant comme modèle d'étude, la rivière Saint-Maurice au Québec (Canada). Celle-ci possède un bassin versant récemment perturbé par : l'installation de deux barrages au fil de l'eau, la construction de milieux humides artificiels, un feu de forêt et de la coupe forestière. C'est suite à la mise en eau des deux barrages au fil de l'eau qu'un rapport de suivi environnemental a mis en évidence une contamination au méthylmercure (MeHg) des poissons piscivores de la rivière : le grand brochet et la perchaude. Cette étude s'attache donc à mieux comprendre les facteurs qui seraient intervenus dans l'augmentation de mercure dans ce contexte particulier.

Ainsi, le premier chapitre consiste en une revue de littérature générale vouée à exposer les connaissances actuelles concernant le mercure, sa méthylation, les barrages au fil de l'eau et l'influence des perturbations du paysage dans le bassin versant d'une rivière sur le cycle du mercure (Hg). En premier lieu, nous aborderons le mercure et son comportement dans les systèmes aquatiques, et plus particulièrement dans les systèmes lotiques. Ensuite, les mécanismes génétiques à l'origine de la méthylation du mercure ainsi que les acteurs responsables de cette transformation seront approfondis, puis le rôle majeur de la matière organique pour la méthylation du mercure sera expliqué. Pour suivre, et pour faire le lien entre le mercure et la matière organique, nous verrons comment les perturbations intervenant au niveau du bassin versant des systèmes lotiques, tels que les barrages hydroélectriques, les milieux humides artificiels, les feux de forêt et la coupe forestière, créent des conditions qui agissent sur la mobilisation, le transfert et la transformation du Hg en MeHg. Une attention toute particulière sera apportée à définir les différences entre les barrages à réservoirs et les barrages au fil de l'eau, à l'étude dans ce projet. Enfin, le contexte de la rivière Saint-Maurice sera expliqué en détail et les objectifs de l'étude mis en avant.

Le deuxième chapitre présente les résultats de ce projet de maîtrise sous forme d'article scientifique et sera prochainement soumis dans le journal scientifique « Science of the Total Environment ».

Enfin, le chapitre 3 conclura ce mémoire en exposant les apports significatifs de cette étude aux connaissances actuelles, rares, sur l'influence des barrages au fil de l'eau sur le cycle du mercure. Il y sera également discuté des limites du projet, tant au niveau de l'échantillonnage qu'au niveau de la méthodologie et enfin nous proposerons des perspectives pour de futures études afin de mieux gérer l'expansion des barrages au fil de l'eau dans un contexte de multiples perturbations du paysage en lien avec le cycle du Hg.

## 1.2. Le mercure

Le mercure, de par son cycle biogéochimique complexe, est un contaminant présent mondialement dans tous les compartiments de la planète : biotique, terrestre, aquatique, atmosphérique. En raison de son ubiquité et de son fort potentiel toxique à la fois pour le biote et l'être humain, le mercure est considéré comme un contaminant très préoccupant par la communauté internationale. Malgré l'adoption de la convention Minamata en 2013, les émissions de mercure dans l'environnement restent conséquentes et sa mobilisation, son transport et sa transformation, notamment dans les milieux aquatiques soumis à des stress anthropiques ou naturels, posent de nouveaux défis.

Ainsi, nous allons traiter essentiellement de la problématique liée au mercure dans les systèmes aquatiques, car l'ingestion de poissons contaminés représente la première source de contamination pour l'être humain. Nous verrons que le cycle biogéochimique complexe du mercure lui permet de passer aisément d'un compartiment à un autre via son affinité forte avec la matière organique. Dans les systèmes aquatiques, la forte connectivité avec le compartiment terrestre en fait des lieux de prédilection pour la transformation du mercure en méthylmercure. Les sédiments, présents dans ces systèmes aquatiques, sont des lieux d'accumulation de matière organique (MO), des contaminants, mais également accueillent une grande diversité procaryotique. Ils sont donc généralement acceptés comme des lieux propices à la méthylation du mercure. Le méthylmercure nouvellement formé dans les sédiments est ensuite aisément transféré aux premiers maillons du réseau trophique (macroinvertébrés), qui s'alimentent dans cette matrice, avant de se bioamplifier jusqu'aux poissons.

### 1.2.1. Problématique liée au mercure

Le mercure est un élément présent naturellement dans l'environnement, mais dont les émissions ont considérablement augmenté avec des siècles d'industrialisation et d'exploitation minière (Selin, 2009). Or, une fois émis dans l'environnement, le Hg subit de nombreuses transformations et est facilement transporté et stocké dans l'ensemble des compartiments atmosphériques, terrestres et aquatiques (Chen et al., 2018). Son caractère ubiquiste et sa forme méthylée neurotoxique, le MeHg, en font un contaminant global très préoccupant (Driscoll et al., 2013). En effet, le MeHg, formé par méthylation du mercure inorganique, est capable de se bioaccumuler dans les organismes via des processus d'incorporation efficace, notamment dû à son affinité pour les groupements thiols des protéines, mais est très faiblement éliminé ce qui entraîne sa bioamplification dans la chaîne alimentaire (Boening, 2000; Driscoll et al., 2007b; Kim et al., 2016; Paranjape & Hall, 2017; Ullrich et al., 2001). Or, dans les systèmes aquatiques d'eau douce, les niveaux trophiques supérieurs sont représentés par les poissons piscivores, dont la consommation par l'être humain constitue la principale voie de contamination au mercure. Son assimilation entraîne des dommages cérébraux, respiratoires ou encore des effets délétères sur le système immunitaire (Driscoll et al., 2013; Kim et al., 2016).

Malgré l'adoption en 2013 de la convention de Minamata et sa ratification en 2017 visant à réduire les émissions mondiales de mercure dans l'environnement afin de limiter les impacts sur la santé humaine et environnementale (Eriksen & Perrez, 2014), les travaux réalisés par le Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) concernant l'Évaluation Mondiale du Mercure, en 2002, 2008, 2013 et 2018 continuent de montrer que les émissions restent significatives et que la population mondiale demeure exposée au mercure de manière plus ou moins importante (UN Environment, 2019). De plus, les changements climatiques et l'utilisation intensive des territoires contribuent à la remobilisation du mercure résiduel et moderne dans les compartiments atmosphériques, aquatiques et biotiques (Chen et al., 2018). Les perturbations au niveau des bassins versants vont donc jouer un rôle primordial dans la remobilisation, le transfert et la transformation du mercure dans les systèmes aquatiques d'eau douce (Carignan & Steedman, 2000; Hsu-Kim et al., 2018)

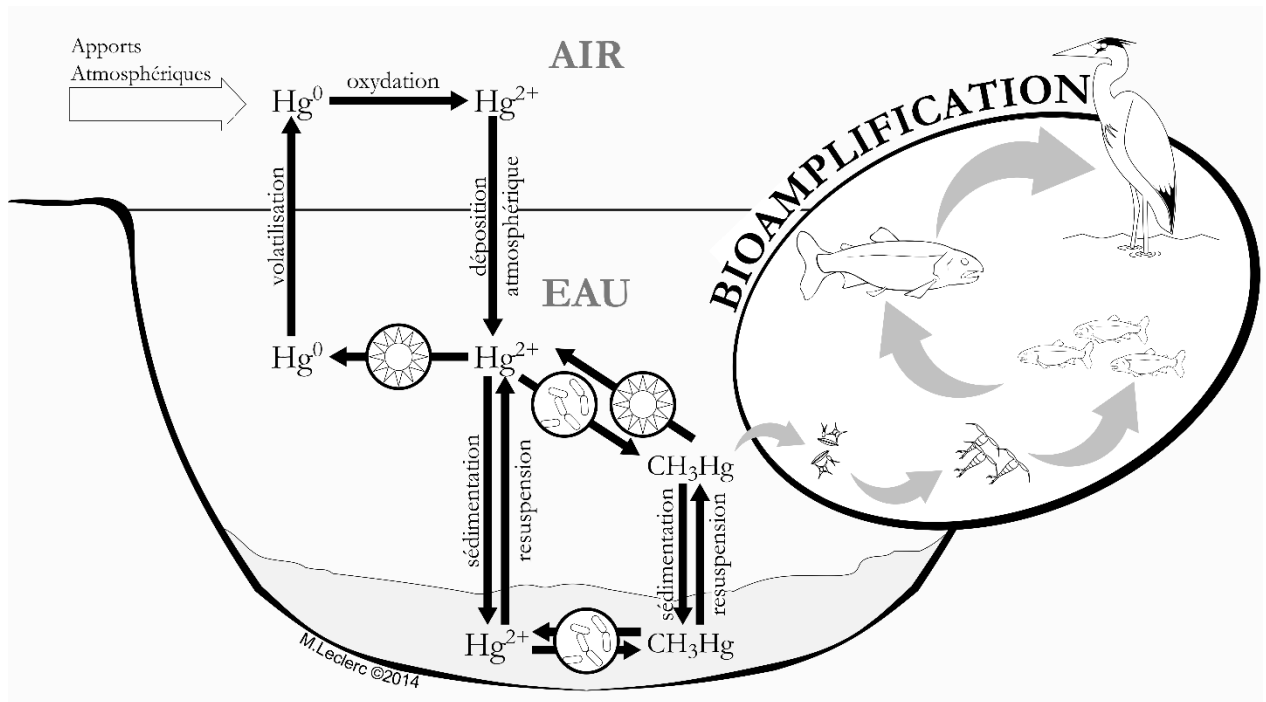
Les conditions environnementales vont jouer un rôle primordial dans la régulation du cycle du mercure. Ainsi, les principaux facteurs sont la température, les précipitations, le pH, le potentiel d'oxydoréduction et la matière organique (Ravichandran, 2004a). Les systèmes aquatiques ont une connectivité élevée avec les changements dans les paysages terrestres, car ils sont fortement liés par le transport et le stockage de l'eau, des nutriments et des contaminants (Williamson et al., 2008). Ainsi, la forme et l'hydrologie du bassin versant vont être déterminantes pour le transport et la transformation du mercure (Grigal, 2002; Jardine et al., 2012). La nature et la quantité de la matière organique, source primaire d'énergie vont être des facteurs clés pour le transport, la biodisponibilité et l'assimilation du Hg dans le réseau trophique via les producteurs primaires (Jardine et al., 2012).

### **1.2.2. Le cycle du mercure et ses sources naturelles et anthropiques**

Le cycle biogéochimique du mercure est complexe en raison de la volatilité du mercure élémentaire ( $\text{Hg}^0$ ) qui lui permet son transport, son dépôt et sa réémission. En effet, le  $\text{Hg}^0$  est capable de voyager sur de très longues distances dans le compartiment atmosphérique pendant des mois à des années (Selin, 2009) avant de se déposer dans des endroits éloignés de toutes sources d'émission primaire naturelles ou anthropiques (Driscoll et al., 2007a; Fitzgerald et al., 1998; Lucotte et al., 1995; Schroeder et al., 1998). Le mercure étant un composant de la croûte terrestre, les sources naturelles primaires de mercure correspondent à la mobilisation du mercure des réservoirs profonds via l'activité volcanique et les sources géothermales, le lessivage de roches et sols naturellement enrichis ou encore les feux de forêt. Elles représentent environ 13% des émissions de mercure (Amos et al., 2013). Les sources primaires anthropiques majeures de mercure comprennent la combustion d'énergie fossile, les industries minières d'or et de métaux non ferreux, la production de ciment, l'incinération des déchets et la production de soude caustique par procédé chlore-alcali (Driscoll et al., 2013). L'ensemble des sources anthropiques représente environ 30% des émissions globales de mercure dans l'atmosphère (Amos et al., 2013; Pirrone et al., 2010). Le mercure émis dans l'atmosphère est ensuite oxydé en mercure inorganique ( $\text{Hg}^{2+}$ ) et va être capable de se déposer dans les sols, les systèmes aquatiques ou la végétation via les précipitations

essentiellement (**Figure 1.1**) (Selin, 2009). Sous sa forme ionique divalente, son affinité particulièrement forte pour les groupements thiols de la matière organique va entraîner son stockage naturel dans la biomasse, les sols et les sédiments (Ravichandran, 2004a). Une fois « piégé » dans ces compartiments, il va pouvoir être transformé en méthylmercure via le processus de méthylation (Driscoll et al., 2013). Il va pouvoir être par la suite remobilisé pour constituer les réémissions secondaires de mercure représentant plus de 60% du mercure présent dans l'environnement (Amos et al., 2013). La remobilisation va intervenir suite à des changements d'utilisation du territoire (urbanisation, déforestation, harnachage des rivières, etc.), aux feux de forêt, aux conditions météorologiques et aux mécanismes d'échanges de mercure élémentaire aux interfaces entre les différents compartiments (atmosphère-surface aquatique, atmosphère-sol ou encore sol-neige)(Mason, 2009; Pirrone et al., 2010). Après déposition du mercure dans le milieu terrestre, celui-ci peut soit être séquestré dans les sols et la végétation, soit être réémis dans l'atmosphère ou bien être transporté à travers le bassin versant vers les eaux de surface (Driscoll et al., 2007a). Des études ont démontré qu'environ 75% des apports en HgT et 50% du MeHg de lacs boréaux provenaient du bassin versant via l'érosion des sols et le ruissellement (Gabriel & Williamson, 2004; Grigal, 2002). Ainsi, le cycle biogéochimique de mercure lui permet de constamment se déplacer entre les compartiments (**Figure 1.1**) et la remobilisation du mercure est accrue avec l'intervention de l'être humain et les changements climatiques. Ces changements sont particulièrement importants pour le transfert entre les milieux terrestres et les milieux aquatiques où le compartiment sédimentaire joue un rôle important dans la transformation en MeHg et le transfert le long du réseau trophique.

**Figure 1.1.** Cycle biogéochimique simplifié du mercure dans les systèmes aquatiques. Les processus de photo-réduction et de photo-déméthylation (soleil), de méthylation et de déméthylation microbiologique (bâtonnets) ainsi que la bioamplification du méthylmercure ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) y sont illustrés. Reproduit avec la permission de Leclerc et al. 2014.



### 1.2.3. Le mercure dans les sédiments des systèmes aquatiques d'eau douce

Les systèmes aquatiques d'eau douce (systèmes lotiques et lentiques) ont une connectivité élevée avec les compartiments terrestres ce qui contribue largement au transfert de mercure entre ces deux compartiments (Grigal, 2002; Williamson et al., 2008). À leur interface, les milieux humides constituent l'un des milieux les plus propices à la transformation du mercure inorganique en méthylmercure (Branfireun et al., 1998; Galloway & Branfireun, 2004; Goulet et al., 2007; Hamelin et al., 2015; Hurley et al., 1995; St. Louis et al., 1994; Waldron et al., 2000). Suite à l'inondation des terres par l'installation de barrages, le mercure peut être remobilisé et biodisponible pour les réseaux trophiques aquatiques, mais également déposé dans les sédiments ou émis vers l'atmosphère (Maavara et al., 2017).

Les études du cycle du Hg dans les sédiments de système lotiques (rivières, fleuves) sont moins nombreuses que celles réalisées dans les systèmes lentiques (lacs, étangs). Les systèmes lotiques vont se distinguer par un écoulement de l'eau et donc des conditions hydrodynamiques et de sédimentation différente conduisant à la formation de différents habitats ou zones

fonctionnelles : lit majeur, lit mineur, zone de rétention, rapide (Poole, 2002). Dans les systèmes lotiques, les dépôts organiques sont souvent originaires des sols environnants (allochtone), alors que les systèmes lacustres sont caractérisés par une production de matière organique interne (autochtone). Lorsqu'un système lotique est harnaché, les bassins de rétention qui se forment en amont ont tendance à transformer ces portions en systèmes lenticques.

Dans les systèmes aquatiques, les sédiments peuvent agir comme un compartiment puits pour le mercure en provenance du bassin versant et représentent une matrice riche en matière organique et un substrat solide favorisant l'activité des communautés procaryotiques. Les sédiments sont donc également considérés comme un compartiment particulièrement propice à la transformation du mercure au niveau des systèmes lacustres, fluviaux et des milieux humides (Avramescu et al., 2011; Bravo et al., 2018a; Christensen et al., 2017; Drott et al., 2008; Du et al., 2017; Gilmour et al., 1992; Hintelmann et al., 2000; Lambertsson & Nilsson, 2006; Warner et al., 2003; Yu et al., 2012). En effet, généralement, les potentiels d'oxydoréduction mesurés dans les sédiments révèlent des horizons anoxiques ou suboxiques avec des conditions principalement réductrices qui devraient favoriser les métabolismes anaérobies tels que la réduction des sulfates, la ferrodéduction et la méthylation du mercure. Ainsi, le compartiment sédimentaire pourra également agir comme compartiment source de méthylmercure pour le système aquatique suite à la transformation du Hg. Plusieurs études ont montré que la méthylation se fait préférentiellement dans les premiers centimètres correspondant à l'interface eau-sédiment et que la diffusion du méthylmercure vers la colonne d'eau dépend fortement de la concentration de la spéciation en soufre et de la présence de matière organique (Benoit et al., 1999; Graham et al., 2012; Haitzer et al., 2002).

Habituellement, la proportion de MeHg (% MeHg ou  $[MeHg] / [HgT]$ ) est inférieure à 1% dans les sédiments, mais peut atteindre plus de 10% dans certains systèmes. Un facteur décisif dans la régulation de la production de méthylmercure est la présence de ligands organiques et inorganiques impliqués dans la spéciation et la disponibilité du mercure divalent pour les communautés capables de réaliser la méthylation du mercure (Bravo & al.2018a)



### 1.3. La méthylation du mercure

Le mercure inorganique ( $\text{Hg}^{2+}$ ) est transformé en méthylmercure (MeHg), une forme organique bioaccumulable et bioamplifiable, majoritairement dans des conditions anoxiques par des microorganismes qui possèdent le cluster de gène *hgcAB* (J. M. Parks et al., 2013). Même si la méthylation biotique est largement considérée comme le processus majoritaire, la méthylation abiotique a été reportée dans la littérature (Celo et al., 2006; Weber, 1993) de même que la méthylation en condition aérobie (Olson & Cooper, 1976; Ullrich et al., 2001). La production nette de MeHg dans les systèmes va résulter de la balance entre les réactions simultanées de méthylation du  $\text{Hg}^{2+}$  et de déméthylation du MeHg (Paranjape & Hall, 2017).

Dans les systèmes aquatiques, la méthylation biotique du mercure va dépendre de plusieurs facteurs qui vont soit directement affecter l'activité des communautés méthylatrices ou alors influencer la biodisponibilité du mercure inorganique. Ces facteurs comprennent la concentration en Hg biodisponible, elle-même influencée par la nature et la quantité des agents complexants de la MO, la température, le pH, le potentiel d'oxydoréduction (Paranjape & Hall, 2017; Ullrich et al., 2001). La bioaccumulation du MeHg formé dans les sédiments va dépendre à la fois de la production nette de méthylmercure et de l'efficacité de son transfert et de son assimilation du site de production jusqu'aux organismes (Paranjape & Hall, 2017).

### 1.3.1. Le cluster *hgcAB* dans l'environnement et les communautés méthyliques

Les deux gènes *hgcA* et *hgcB* organisés en cluster sont responsables de la transformation du mercure inorganique en méthylmercure (Parks et al., 2013). Le gène *hgcA* code pour une putative méthyltransferase associée à une protéine fer-soufre à corrinnoïde (CFeSP) (impliquée dans la voie réductrice de l'acétyl-CoA), responsable du transfert d'un groupement méthyle de la protéine HgcA vers le mercure inorganique. Le gène *hgcB* code pour une putative ferredoxine [4Fe-4S] responsable de restituer à la protéine HgcA un état oxydoréducteur lui permettant de recevoir à nouveau un groupement méthyle (Parks et al., 2013; Poulain & Barkay, 2013).

Jusqu'à la découverte de ce cluster de gènes, l'état des connaissances était que la méthylation se produisait majoritairement dans des conditions anaérobies et par des microorganismes appartenant aux guildes métaboliques des sulfato-réducteurs (Compeau & Bartha, 1985; Gilmour et al., 1992), des ferro-réducteurs (Fleming et al., 2006; Kerin et al., 2006) et des méthanogènes (Gilmour et al., 2013; Hamelin et al., 2011) et dont la diversité des organismes méthyliques se restreignait aux phyla bactériens Proteobacteria et Firmicutes et à un phylum d'Archaea, Euryarchaeota (Parks et al., 2013). Avec l'identification de ce cluster de gènes, l'utilisation des outils de génomique (PCR, qPCR, métagénomique) a supplanté les expériences utilisant des inhibiteurs et des cultures pures et permis de considérablement étendre les connaissances sur les organismes et les métabolismes impliqués dans ce mécanisme (McDaniel et al., 2020; Podar et al., 2015). En particulier, la caractérisation taxonomique des souches confirmées *hgcAB* a établi le rôle des Deltaproteobacteria sulfato-réductrices et ferro-réductrices et des méthanogènes dans de nombreux habitats caractérisés par la méthylation du mercure, mais a également démontré que la syntrophie joue un rôle clé dans la méthylation (Bae et al. 2014; Yu et al. 2018) ainsi que les firmicutes acétogènes et fermentaires (Gilmour et al. 2013; Podar et al. 2015). Plusieurs études utilisent également les marqueurs génétiques *dsrB* et *mcrA*, pour identifier les deux principaux métabolismes impliqués dans la méthylation du mercure, soit la méthanogenèse et la sulfato-réduction (Bae et al., 2014; Du et al., 2017; Stoeva et al., 2014).

La distribution sporadique de ce gène à travers l'arbre du vivant, c'est-à-dire la présence à la fois de souches méthyliques et de souches non-méthyliques au sein d'une même espèce, est probablement associée à des événements indépendants de transfert horizontal de gènes (Gilmour et al., 2018; Jones et al., 2019; McDaniel et al., 2020). De plus, l'absence d'avantage sélectif lié à

la présence du mercure dans le milieu soulève encore aujourd'hui des interrogations importantes quant à leur rôle physiologique même si l'hypothèse d'un mécanisme de détoxification contre le mercure inorganique environnemental a été proposée (McDaniel et al., 2020; Parks et al., 2013; Schaefer et al., 2011). L'étude de ces gènes via des analyses métagénomiques a permis l'identification de nombreux organismes distribués dans des environnements anaérobies variés tels que les sols d'étangs thermokarstiques, les zones hypoxiques côtières, les environnements extrêmes anaérobies et les bioréacteurs à contaminants (Podar et al., 2015). Une étude très récente a permis de découvrir que les organismes méthylateurs potentiels font partie de 30 lignées au rang du phylum et diverses guildes métaboliques incluant la fixation du carbone, la réduction des sulfates, la fixation de l'azote ou encore les voies de résistance aux métaux (McDaniel et al., 2020). Cette grande diversité phylogénétique et métabolique confirme des événements indépendants de transfert horizontal de gènes et soulève des interrogations quant à la véritable origine phylogénétique des méthylateurs identifiés. La différence d'activités transcriptionnelles à différents sites et profondeurs révélés dans le pergélisol montre l'importance d'étudier les populations transcriptionnellement actives (McDaniel et al., 2020).

Malgré le développement et l'utilisation accrue des traceurs isotopiques stables du mercure pour calculer les taux de méthylation et de déméthylation ( $K_m$  et  $K_d$ ) *in situ*, de nombreuses études utilisent toujours des proxy pour suivre la méthylation du mercure, tels que la concentration en MeHg, l'activité des communautés méthylatrices ou pourcentage (%) de méthylmercure (Paranjape & Hall, 2017). Le % de méthylmercure reste le proxy le plus utilisé ; plusieurs études montrent une relation positive entre le taux de méthylation ( $K_m$ ) et le % de MeHg dans des environnements variés : sédiments de surface ou lacs boréaux (Drott et al., 2008; Tjerngren et al., 2012a). De même, le lien entre le % de MeHg et l'abondance du gène *hgcA* a été reporté dans la littérature avec globalement un lien faible entre les deux variables (Christensen et al., 2019). Cette relation faible entre le %MeHg, la concentration en MeHg et l'abondance du gène *hgcA* peut s'expliquer par le fait que la biodisponibilité du mercure change en fonction des caractéristiques des sites d'échantillonnages (Bravo et al., 2017), mais également, que les informations additionnelles sur l'expression des gènes sont manquantes (Bravo et al., 2018c; Christensen et al., 2019). Jusqu'à maintenant, la fonction native du cluster de gène *hgcAB* reste méconnu ainsi que le ou les rôles possibles associé à la méthylation du Hg (Grégoire & Poulain, 2018). Etant donné qu'il ne semble

y avoir aucun avantage à posséder le gène, la présence ou non de MeHg ne semble pas conditionner la transcription active du gène *hgcAB* (Bravo et al., 2016; Goñi-Urriza et al., 2015). En revanche, la relation entre le %MeHg et les marqueurs génétiques *mcrA* et *drsB* est souvent utilisée pour mettre en évidence la contribution de ces guildes métaboliques dans les communautés méthylatrices présentes. A titre d'exemple, la contribution des sulfato-réducteurs à la méthylation du mercure a été rapportée dans les sédiments du réservoir des Trois-Gorges en Chine grâce à la relation significative entre les concentrations en MeHg et l'abondance du gène *dsrB* (Du et al., 2017). De même, les travaux de Vishnivetskaya et al. (2018) établissent l'importance des archaea méthanogènes et des delta-protéobactéries dans la méthylation du Hg dans les rizières en Chine en se basant sur la relation avec l'augmentation des concentrations de MeHg et HgT.

### **1.3.2. Les facteurs influençant la méthylation du mercure**

La matière organique (MO) représente l'un des moteurs principaux de la méthylation du mercure dans les systèmes aquatiques (Graham et al., 2012; Lambertsson & Nilsson, 2006). Or, les systèmes aquatiques sont des lieux hautement connectés au milieu terrestre et sont connus comme des lieux de prédilection de la méthylation du mercure avec des environnements anoxiques tels que les sédiments, les milieux humides ou les marais côtiers (Avramescu et al., 2011; Cesário et al., 2017; Compeau & Bartha, 1985; Gilmour et al., 1992; St. Louis et al., 1994) ou encore plus récemment mis en évidence, le périphyton (Desrosiers et al., 2006; Hamelin et al., 2015; Olsen et al., 2016) .

La matière organique dissoute (MOD) est composée d'un mélange hétérogène de composés organiques de faible poids moléculaire (environ 20% de glucides, acides carboxyliques, acides aminés, hydrocarbures) et de haut poids moléculaire (80% de substance humiques). Elle constitue l'élément de base du réseau trophique en servant de nourriture aux communautés procaryotiques hétérotrophes et constitue un maillon clé du cycle du carbone (Meyer, 1994). La MO terrestre ou allochtone est le résultat de la dégradation biologique et la progressive concentration de composés organiques résistant à la dégradation tels que les acides humiques ou la lignine. Les systèmes lotiques vont essentiellement être influencé par les sources de carbone (C) allochtone en

provenance des bassins versants et dont la quantité et la qualité vont dépendre du temps de résidence dans les eaux interstitielles avant de s'écouler dans le système aquatique (Meyer, 1994).

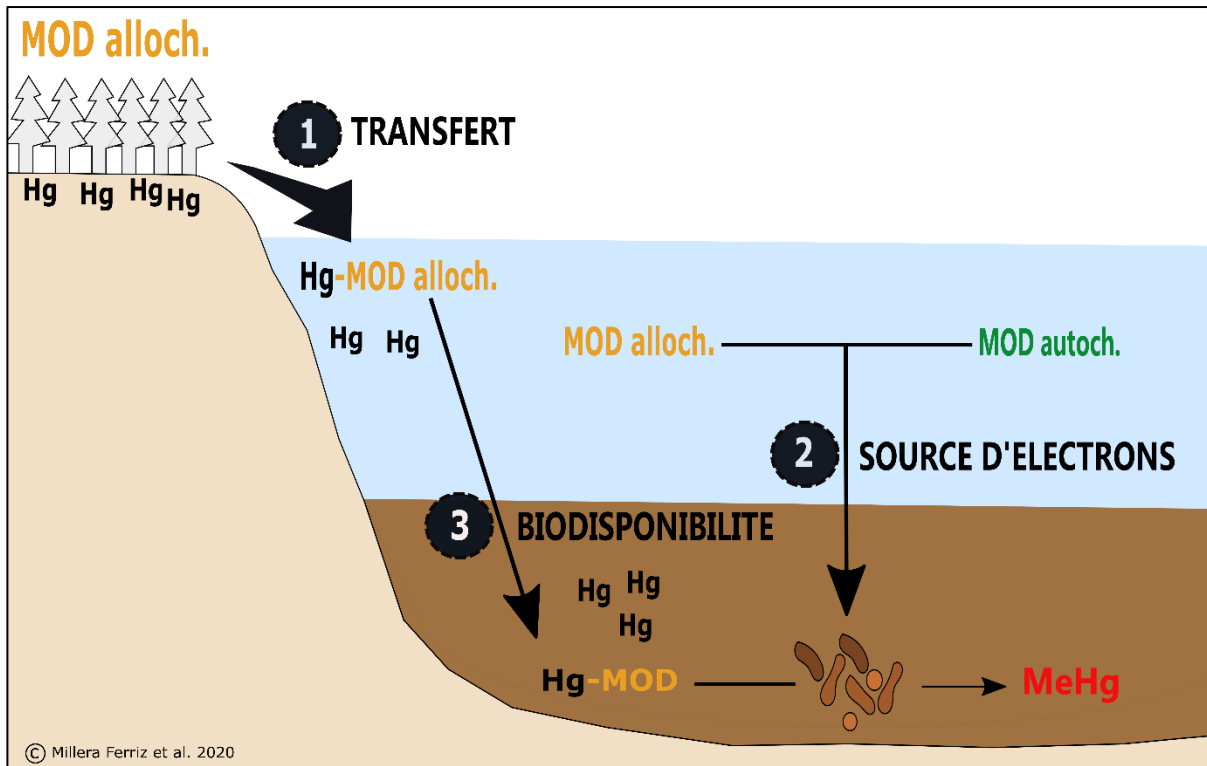
La matière organique va agir comme un agent chélatant pour les métaux et ainsi affecter leurs solubilité, transport et toxicité (Aiken et al., 2011). Dans le cas du mercure, la MOD va affecter son cycle à différents niveaux, que ce soit à l'échelle du bassin versant, des communautés procaryotiques ou cellulaires et intervenir dans son transport, sa transformation et sa biodisponibilité (Ravichandran, 2004a), (**Figure 1.2**). En effet, l'une des réactions les plus fortes est celle liant le mercure avec les thiols (groupements sulfurés réduits) de la matière organique (Ravichandran, 2004a). En raison de cette forte affinité, la concentration de MOD sera souvent corrélée à la concentration totale de mercure (HgT) et jouera un rôle dans le transport du mercure des bassins versants terrestres vers les cours d'eau (Grigal, 2002). Cependant, le rôle de la MOD dans la production de méthylmercure est double; il a été démontré que la MOD peut soit prévenir, soit favoriser la méthylation du mercure (Meng et al., 2016; Regnell et al., 2014). La biodisponibilité du mercure va être dépendante entre autres de ses interactions avec des ligands plus ou moins complexes de la matière organique (Chiasson-Gould et al., 2014) et va être accrue au-dessus d'un certain seuil de MO présente (French et al., 2014).

Il apparaît que la composition de la matière organique (allochtone vs autochtone) joue un rôle important, pour comprendre et prédire la formation de méthylmercure (Bravo et al., 2017; Drott et al., 2007; Kim et al., 2011). Il est donc important de caractériser la matière organique dans les systèmes étudiés à l'aide d'outils moléculaires ou via des indicateurs d'origine de la MO. Le ratio C/N est utilisé pour distinguer une origine allochtone d'une origine autochtone dans beaucoup d'études (Kaushal & Binford, 1999; Meyers & Ishiwatari, 1993; Perdue & Koprivnjak, 2007; Thornton & McManus, 1994). Cependant, ce ratio est une mesure grossière de la dominance d'azote (dérivé de composés algaux) par rapport au C (dérivés de composés terrestre) mais ne fait pas de distinction entre les composés spécifiques de la MO qui peuvent influencer les processus de méthylation du Hg de manière contrastée (Bravo et al., 2017). Son utilisation seul est souvent remise en question car le ratio C/N de la matière organique terrestre diminue pendant la diagenèse, tandis que celui des algues augmente (Kaushal & Binford, 1999). C'est pourquoi il est souvent utilisé en complément d'autres indicateurs tels que les isotopes C<sup>13</sup> et N<sup>15</sup> (Thornton & McManus,

1994). Dans certaines études, le ratio C/N va également être utilisé comme un indicateur de la labilité de la MO (Drott et al., 2007; Kim et al., 2011).

Les études sur les cours d'eau et systèmes fluviaux sont moindres dans la littérature sur le mercure et la MO si on compare aux systèmes lacustres. Cependant, une étude à grande échelle réalisée sur 29 fleuves en Europe, a permis de mettre en évidence que les cours d'eau dont les concentrations en HgT étaient les plus élevées, étaient également ceux enrichis en MO terrestres et suggère que le HgT est originaire de sols des bassins versants riches en MO (Bravo et al., 2018a). Cependant, les taux de méthylation élevés ont, eux, été associés avec de la MO dérivée de composés algaux (Bravo et al., 2017; Bravo et al., 2018a). En revanche, une corrélation négative est observée entre le % MeHg et les composés humiques, ce qui suggère que la MO humique entrave les processus de méthylation du mercure, très probablement en diminuant la biodisponibilité du Hg (Bravo et al., 2018a; Chiasson-Gould et al., 2014). Une tendance inversée est donc retrouvée pour les variables MeHg et %MeHg, dont les valeurs sont supérieures dans les systèmes dominés par la MO autochtone, c'est-à-dire dérivées de la production interne du système via l'activité microbienne et algale.

Les transformations du paysage vont profondément affecter le transport et la qualité de la MO qui, à terme, se retrouve dans les systèmes aquatiques. Dans le cas des sols inondés suite à l'installation de barrages hydroélectriques, les réservoirs constituent des lieux clés pour l'accumulation de sédiments, la productivité primaire et la minéralisation du carbone (Maavara et al., 2017). Ainsi, par exemple des épisodes de déforestation sont clairement à l'origine d'une augmentation du ratio C/N dans les archives sédimentaires lacustres (Kaushal & Binford, 1999). Dans l'ensemble, la boucle microbienne fluviale va être caractérisée par des sources allochtones et, par conséquent, dépend fortement de la matière organique provenant des bassins versants adjacents (Meyer, 1994).



**Figure 1.2.** Représentation schématique simplifiée du rôle de la matière organique dissoute (MOD), d'origine allochtone ou autochtone dans le cycle du Hg. La matière organique va intervenir à plusieurs niveaux du processus : (1) elle va promouvoir le transfert du Hg des bassins versants vers les milieux aquatiques adjacents, (2) elle va constituer une source d'électrons pour les communautés procaryotiques méthyliatrices, (3) elle va réguler la biodisponibilité du Hg inorganique.

## 1.4. Perturbations du paysage et impact sur le cycle du mercure

Les changements climatiques et l'utilisation intensive des terres donnent lieu à une transformation profonde des paysages et de leurs caractéristiques géomorphologiques (Obrist et al., 2018). Dans ce contexte, il est très important d'acquérir suffisamment de connaissances pour développer les outils nécessaires à une meilleure gestion des aménagements du territoire et de leurs conséquences environnementales (Hsu-Kim et al., 2018; Pittock & Hartmann, 2011). Notamment, mieux comprendre l'influence sur le potentiel de bioaccumulation de Hg dans le biote aquatique permettra de limiter les impacts sur la santé humaine, et plus particulièrement de protéger les populations dont les diètes sont basées sur les produits de la pêche (Bonzongo et al., 2016). Parmi les grands travaux d'aménagement, le harnachement des rivières pour la production d'hydroélectricité, en expansion depuis plus d'un siècle, constitue l'une des perturbations actuelles du paysage les plus préoccupantes concernant le cycle du Hg (Maavara et al., 2020). Seulement 37% des rivières mondiales de plus de 1000 km demeurent avec un flux naturel (Grill et al., 2019). De plus, l'inondation des sols par la mise en place des barrages entraîne la perte de milieux humides, habitats propices à la méthylation du mercure (Hermoso et al., 2019; St. Louis et al., 1994). La déforestation à des fins de production papetière, d'aménagement du territoire (urbanisation) ou de mise en culture (terres céréalières ou élevage de bétail) ainsi que les feux de forêt dont l'occurrence augmente avec les changements climatiques (Kumar et al., 2018; Wotton et al., 2010) sont également des perturbations majeures des bassins versants en contact avec les systèmes aquatiques d'eau douce (Carignan & Steedman, 2000; Hsu-Kim et al., 2018). Toutes ces perturbations du paysage des bassins versants agissent directement ou indirectement dans l'altération de la mobilisation, du transport et de la transformation du Hg en MeHg et de la matière organique dans les systèmes aquatiques, plus particulièrement dans les sédiments, et sur la bioaccumulation du Hg dans le biote. (Desrosiers et al., 2006; Eklöf et al., 2018; Garcia & Carignan, 2005; Porvari et al., 2003)



### **1.4.1. L'hydroélectricité : quelle différence entre barrage à réservoir et barrage au fil de l'eau?**

La mise en place de stratégies d'atténuation des changements climatiques par le développement d'une énergie durable explique la transition vers les énergies renouvelables au niveau mondial et particulièrement la croissance du secteur hydroélectrique (Kelly-Richards et al., 2017). En effet, l'hydroélectricité, de par sa capacité à générer de l'électricité à partir du simple mouvement de l'eau au travers de rouages mécaniques, est actuellement la ressource renouvelable la plus utilisée au monde et la cinquième, toutes énergies confondues, après le pétrole, le charbon, le gaz, l'énergie nucléaire (IPCC, 2012). Cependant, l'expansion de ce secteur constitue l'un des plus grands facteurs anthropiques responsables de changement du débit naturel des rivières avec plus de 800 000 barrages hydroélectriques construits dans le monde (Gibeau et al., 2016). La plupart des ouvrages hydroélectriques se trouvent en Amérique du Nord, Europe de l'Ouest et au Brésil et représente aujourd'hui environ 17% de la production mondiale d'électricité (IPCC, 2012). Or, les effets des barrages à réservoirs sur la bioaccumulation du MeHg, la biodiversité, la qualité de l'eau ou l'émission de gaz à effet de serre ont été mis en évidence (Deemer et al., 2016; Rosenberg et al., 1997; Willacker et al., 2016). Aujourd'hui plus de 2/3 des rivières (>1000 km de longueur) sont harnachées et l'aménagement des rivières devrait encore s'intensifier suite aux accords de Paris, adoptés en 2015, qui vise à atteindre le 100% d'énergies renouvelables entre les années 2030 et 2050 (Ghezloun et al., 2017).

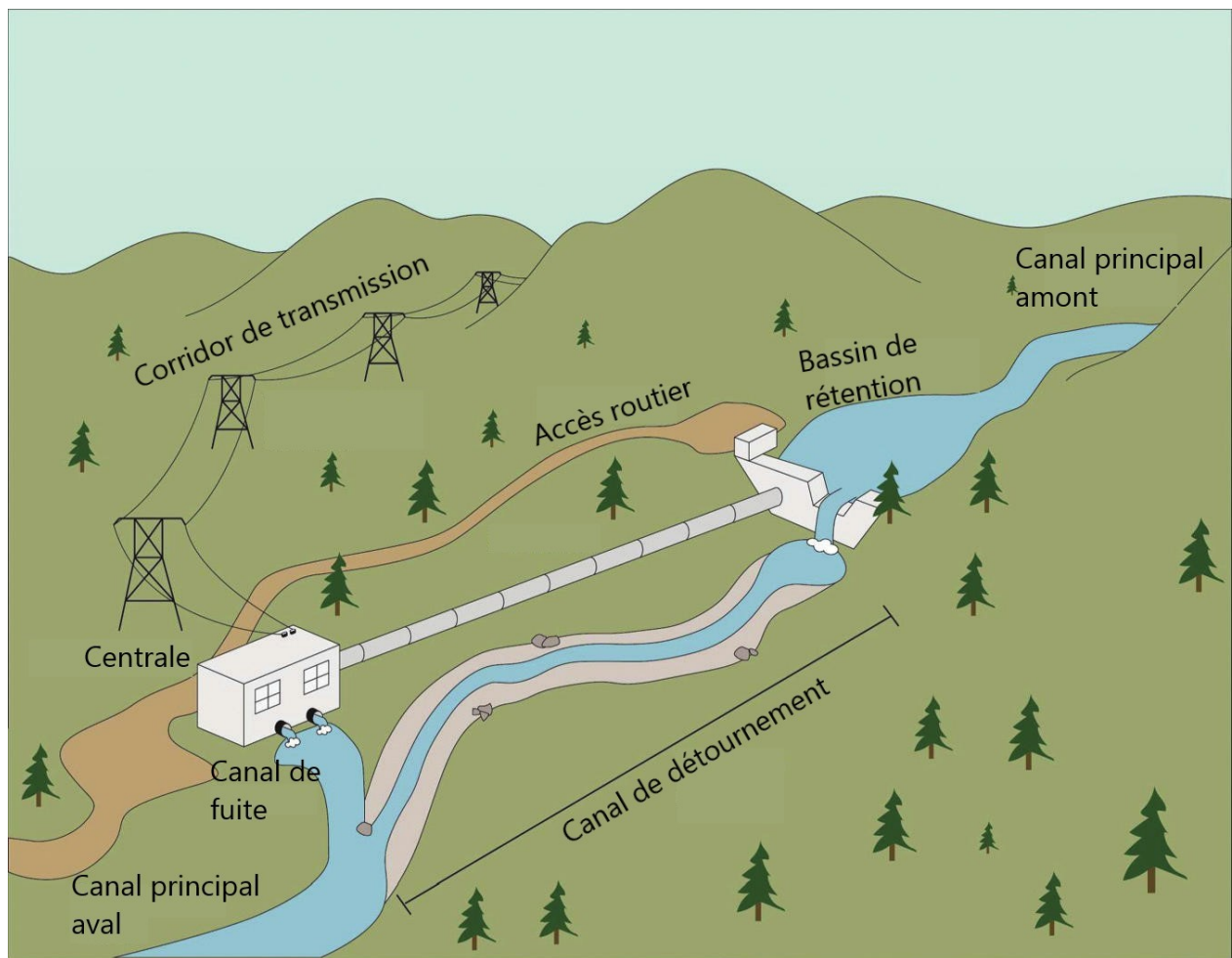
Il existe différents types de barrages hydroélectriques selon la hauteur d'eau et la taille, la puissance de production, la possibilité de stockage, les impacts sociaux, économiques et environnementaux (Egré & Milewski, 2002). Deux principaux types d'ouvrages se démarquent : les barrages hydroélectriques à réservoirs et les barrages hydroélectriques au fil de l'eau (Abbasi & Abbasi, 2011; Anderson et al., 2015). Les barrages à réservoirs ont largement été étudiés quant à leurs impacts sur le cycle du C, sur le cycle du Hg et leurs impacts géomorphologiques et sociaux (Hall et al., 2005; Lerer & Scudder, 1999; Ma et al., 2018; Maavara et al., 2017). Ils perturbent également le transport de sédiments en favorisant leur accumulation et celle de la matière organique et ainsi promeuvent des conditions propices à l'accumulation de mercure et à sa méthylation (Ma et al., 2018; Maavara et al., 2020; Meng et al., 2016). L'installation de ces barrages à réservoirs

réduit la vitesse d'écoulement et entraîne l'inondation de sols riches en matière organique. Il est donc connu que ce type de barrage stimule la communauté méthytrice et entraîne une bioaccumulation accrue de MeHg et sa bioamplification dans la chaîne trophique (Eckley et al., 2015; Hall et al., 2005; Willacker et al., 2016). Les barrages au fil de l'eau, quant à eux, utilisent l'élévation naturelle d'une rivière telle que des rapides pour créer la force motrice et dévient seulement une partie de la rivière (Okot, 2013)(**Figure 1.3**). Ils créent donc moins de surfaces inondées et respectent le flux naturel de la rivière comparés aux barrages à réservoirs.

Les barrages au fil de l'eau sont mentionnés dans la littérature scientifique dès les années 1960s comme une alternative aux barrages à réservoirs (Scotch, 1980; Zeryukov & Pavlov, 1968). En effet, ceux-ci produiraient moins d'impacts sociaux, économiques et environnementaux (Abbasi & Abbasi, 2011; Anderson et al., 2015; Bakis, 2007) Ainsi, depuis les dernières décennies, on assiste à la prolifération de ces petits ouvrages hydroélectriques (Couto & Olden, 2018; Kelly-Richards et al., 2017) qui connaissent une croissance rapide et devance les études scientifiques dans le domaine environnemental. Il existe donc un questionnement quant au transfert possible des connaissances concernant l'impact sur l'environnement des barrages à réservoirs aux barrages au fil de l'eau (Couto & Olden, 2018).

Malgré une littérature moins fournie que pour les barrages à réservoirs, de plus en plus d'études durant la dernière décennie mettent en lumière que l'intense développement des petits ouvrages hydroélectriques est associé avec une gamme d'impacts négatifs et une augmentation des conflits sociaux (Jiménez et al., 2015; Kelly-Richards et al., 2017). En effet, ils contribuent à la modification des régimes d'écoulement des systèmes lotiques perturbent la qualité de l'eau et de l'habitat des poissons, invertébrés benthiques et modifient la géomorphologie (Abbasi & Abbasi, 2011; Anderson et al., 2015; Ellis & Jones, 2013; Fantin-Cruz et al., 2016; Fuller et al., 2016; Gibeau et al., 2016; Gogoşe Nistoran et al., 2018; Kibler & Tullos, 2013; Pearson et al., 2016; Saulino et al., 2017; Vadnais et al., 2012). Cependant, peu de littérature traite de l'impact des barrages au fil de l'eau sur le cycle du mercure. Deux études ont cependant mis en évidence des résultats contrastés quant à l'influence des barrages de l'eau sur la méthylation du mercure. L'une d'elles montre que les conditions biogéochimiques créées au sein des bassins de rétention pourraient contribuer à la production de méthylmercure mais n'explique pas les concentrations élevées dans les plumes et le sang d'oiseaux se nourrissant de macroinvertébrés et poissons

(Silverthorn et al., 2018). Au contraire, une seconde étude ne met pas en évidence de concentrations en mercure supérieures à la limite de consommation et émet l'hypothèse que les bassins de rétention créés par les barrages au fil de l'eau ne sont pas favorables à la méthylation du Hg (Cebalho et al., 2017). Aucun consensus concernant leur impact n'est encore accepté et, malgré le fait que ces plus petits ouvrages créent moins de zones inondées, le risque d'altérer le cycle du mercure n'est pas absent. Il est alors primordial d'étudier les barrages au fil de l'eau en combinaison avec les changements d'utilisation du paysage (Aguiar et al., 2016) pour améliorer la compréhension de leurs effets sur le cycle du mercure et mieux gérer leur expansion (Couto & Olden, 2018).



**Figure 1.3. Représentation schématique d'un barrage au fil de l'eau.** En tirant parti d'une faible élévation (entre 1 et 15 mètres), l'eau de la rivière est déournée vers un canal en passant à travers des turbines afin de créer la force motrice nécessaire à la production d'électricité. L'eau

dérive donc à travers le canal de faible vitesse et est ensuite redirigée dans sa totalité dans le chemin principal de la rivière. Le bassin supérieur créé par le barrage contient une capacité de stockage faible, raison pour laquelle on ne le dénomme pas réservoir. Figure adaptée de Gibeau et al., 2016.

### **1.4.2. Les milieux humides et le cycle du Hg**

Le développement des activités hydroélectriques entraîne des dommages environnementaux tels que la destruction des milieux humides qui subissent l'enneigement. En effet, la zone couverte par les milieux humides naturels a considérablement diminué (35% de leur superficie a été perdue entre 1970 et 2015), en raison de la construction de barrages et d'autres transformations du paysage à des fins d'agriculture ou d'aménagements urbains qui influent sur le changement de régime physique et donc sur l'intégrité des milieux humides naturels continentaux (Gardner & Finlayson, 2018; Kennedy & Mayer, 2002). Pourtant, ces écosystèmes sont hautement productifs, offrent des habitats variés pour la biodiversité (abri, nourrissage, zones de refuge ou de reproduction) et procurent de nombreux services écosystémiques tels que la régulation du cycle de l'eau, du cycle des nutriments et des métaux (Gardner & Finlayson, 2018). Suite à l'installation de barrages sur des rivières et avec le principe du «aucune perte nette» des politiques de conservation de l'habitat au Canada et aux États-Unis (Harper & Quigley, 2005; Robertson, 2000), la construction de milieux humides artificiels comme mesure compensatoire a été fréquemment utilisée après la construction de barrages pour restaurer l'habitat de frai des poissons (Hermoso et al., 2019; Tamario et al., 2018). Ces milieux humides créés par l'être humain représentent maintenant 12% des milieux humides mondiaux (Gardner & Finlayson, 2018). Or, les milieux humides sont connus comme étant des sites offrant des conditions propices à la méthylation du mercure et favorisant son export dans les milieux aquatiques (Rudd, 1995; St. Louis et al., 1994). Une étude réalisée dans la région boréale du Canada a mis en évidence que le temps de résidence de l'eau, supérieure dans ces milieux, était en lien avec une augmentation de la proportion de MeHg et des flux de MeHg vers les systèmes aquatiques (Grigal, 2002). Une étude plus récente a utilisé les outils de génomique pour détecter le gène *hgcA* et évaluer sa diversité et a finalement mis en évidence une diversité hétérogène de communautés méthyliques dans différents milieux humides tropicaux et tempérés

(Schaefer et al., 2014). Bien sûr, les flux de MeHg entre les milieux humides et le milieu aquatique vont dépendre de l'hydrologie et du degré de connexion entre les deux milieux (Galloway & Branfireun, 2004). Ainsi, les milieux humides peuvent à la fois être des sources ou des puits de MeHg selon les conditions trophiques, l'acidité ou encore l'hydrologie (Tjerngren et al., 2012b). Les nouveaux milieux humides construits suite à l'installation des barrages pourraient donc être des nouveaux sites de production de la neurotoxine méthylmercure et, dans le cas d'une connectivité élevée avec le système aquatique, promouvoir la bioaccumulation du MeHg dans les réseaux trophiques et la contamination de l'être humain (St.Louis et al., 2004). Il est donc important d'étudier l'impact de ces milieux humides construits artificiellement sur la méthylation du mercure afin d'éclaircir le conflit existant entre la politique actuelle de restauration des zones humides à des fins écologiques et une production accrue de méthylmercure.

### **1.4.3. L'influence des feux de forêt sur le cycle du mercure**

L'utilisation intensive des terres, les périodes de sécheresse plus longues, les hautes températures et les conditions de vents extrêmes ont augmentés l'occurrence des feux de forêt en Amérique du Nord et dans le monde entier (Boulangier et al., 2013; Flannigan et al., 2016; Pechony & Shindell, 2010; Wotton et al., 2010). Une étude récente prévoit que les changements climatiques contribueront à une augmentation des émissions de Hg de 14 % reliée aux feux de forêts sur la période 2000-2050 (Kumar et al., 2018). Au Québec, dans la région boréale où les cycles de feux demeurent un élément essentiel à la régénération de plusieurs espèces d'arbres et de plantes de la forêt boréale (Bonan & Shugart, 1989), un allongement de la saison des feux pouvant atteindre jusqu'à un mois de plus dans certaines zones du Québec d'ici 2100 (Boulangier et al., 2013; Ouranos, 2017). Parallèlement, les feux de forêts représentent une perturbation majeure du cycle du mercure via la modification des propriétés de sols, la géomorphologie des bassins versants et l'altération du cycle du mercure. En effet, ils vont, d'une part, avoir un impact direct sur le cycle du mercure, en remobilisant le mercure stocké dans la biomasse et les sols. Ils relâchent ainsi du mercure élémentaire volatil dans le compartiment atmosphérique qui peut, selon les conditions de précipitations contemporaines à l'évènement, se déposer localement et contribuer au pool de Hg inorganique (Burke et al., 2010; Friedli et al., 2001). D'autre part, les feux de forêts ont un impact indirect sur le cycle du Hg via l'augmentation de l'apport de mercure au système aquatique suite à

l'érosion et au ruissellement accru dû à la perte du couvert forestier, la réduction de l'infiltration de l'eau dans les sols (à cause du dépôt de fines particules et de cendres promouvant l'hydrophobicité) et la remobilisation du mercure contenu dans les sols (Reneau et al., 2007). Suite à un événement de feu, les sols sont plus facilement érodés ce qui contribue à la formation de sédiments dans le compartiment aquatique. L'accumulation de sédiments reste élevée plusieurs années après le feu, d'autant plus si ces événements de feux correspondent à des événements de précipitations qui vont favoriser le ruissellement (Nyman et al., 2015; Reneau et al., 2007). De la même manière, le transport de la matière organique, du mercure total et du méthylmercure va être supérieur (Caldwell et al., 2000). Une augmentation de 7 fois les concentrations de mercure dans le flux des sites brûlés vers les systèmes aquatiques a été mise en évidence aux États-Unis et un retour à des concentrations similaires aux sites non perturbés a été observé en l'espace de 8 mois (Jensen et al., 2017). De plus, l'intensité du feu et la concordance avec des événements de précipitation vont être déterminantes pour la quantité de Hg qui va être mobilisé vers les cours d'eaux (Abraham et al., 2018; Murphy et al., 2015). Elles seront aussi déterminantes sur le transport de sol qui va être directement dépendant de la plus ou moins grande quantité de végétation et de litière perdue et donc de l'intensité de l'érosion des berges (Silins et al., 2009). Les études de Garcia et Carignan sur des lacs impactés par un feu de forêt ou de la coupe de bois mettent en évidence une augmentation de la bioaccumulation du mercure dans les poissons. Cependant, aucun lien apparent n'a été mis en évidence entre les lacs dont le bassin versant a été brûlé et une augmentation de concentration MeHg dans le zooplancton (Garcia & Carignan, 1999, 2000). Une étude menée en 2006, dans un lac dont le bassin versant a été partiellement brûlé met en évidence une augmentation en HgT et MeHg menant à une accumulation dans les invertébrés qui contribuerait à augmenter la bioaccumulation dans les poissons (Kelly et al., 2006).

#### **1.4.4. Les activités de coupes forestières et leurs impacts**

Au Canada, la forêt boréale représente près d'un tiers du territoire et se caractérise par des sols riches en matière organique (Bonan & Shugart, 1989; Weber & Stocks, 1998). Les sols boréaux et leur végétation sont considérés comme des puits pour le mercure atmosphérique (Grigal, 2003). Plusieurs articles soulignent que la foresterie a un impact sur la quantité de MeHg et de HgT

dans les eaux de surface (Eklöf et al., 2014; Garcia & Carignan, 2000). En conséquence, dans des bassins versants soumis à des coupes, une bioaccumulation de méthylmercure dans le périphyton, les poissons ou encore les macro-invertébrés a été observée (Desrosiers et al., 2006; Garcia & Carignan, 2000, 2005). En effet, lors de pratiques de coupes forestières, la perte du couvert végétal influe sur la composition des sols, leurs propriétés physiques et les régimes d'hydrologie (changement de l'infiltration, niveaux d'eau souterraine saturée). Ces changements entraînent une remobilisation du mercure et un accroissement du lessivage et ruissellement. En effet, un export plus important de carbone organique dissous (COD) a été enregistré sur des bassins versants récemment soumis à des coupes forestières (Lamontagne et al., 2000). Une augmentation significative du ruissellement de HgT et MeHg a été observée après ces pratiques de coupes dans les lacs. Cette observation soutient l'idée que la mobilité du HgT et MeHg accumulés dans les sols forestiers est considérablement augmentée et constitue un facteur important pour l'apport de Hg dans les écosystèmes d'eau douce boréaux (Porvari et al., 2003).

Donc globalement, les pratiques de coupes forestières promeuvent des conditions favorables à la méthylation du mercure dans les sols suite à la dégradation des débris de bois et peuvent donc constituer des lieux intenses de méthylation (Eklöf et al., 2018). Par la suite, la perte du couvert végétal favorise l'érosion des berges et le ruissellement et favorise le transfert de MO et le Hg associé dans les systèmes aquatiques d'eau douce. Cependant, plusieurs hypothèses ont été émises dans la littérature quant à la provenance du méthylmercure. La première hypothèse énonce que le MeHg proviendrait des sols où une méthylation accrue est rendu possible suite à la coupe et que celui-ci est ensuite transféré au milieu aquatique. La deuxième hypothèses est que le transfert d'HgT et OM dans les milieux aquatiques favorise la méthylation directement au sein du compartiment sédimentaire (Skylberg et al., 2009).

## 1.5. Mise en contexte de l'étude

La Canada possède l'un des réseaux hydrologiques les plus vastes au monde. Uniquement au Québec, on comptabilise près de 500 000 lacs et 4500 rivières. Ce n'est donc pas étonnant que le Canada soit parmi les premiers producteurs mondiaux d'hydroélectricité (IPCC, 2012). La société d'état québécoise Hydro-Québec (HQ), est l'une des compagnies de production d'hydroélectricité les plus compétitives au monde et fournit plus de 95% du bouquet énergétique (représentant la part de production électrique liée à chaque moyen de production) dans la province du Québec (CIRAIG, 2014; Whitmore et al., 2015). En 2019, dans la province du Québec, HQ possédait une flotte de 62 centrales hydroélectriques, incluant des barrages à réservoirs et des centrales au fil-de l'eau (Hydro-Québec, 2019). Parmi ces 62 centrales, 42 sont des barrages au fil de l'eau et 14 d'entre elles ont une puissance < 100MW.

Cette étude est menée à l'initiative de l'Université de Montréal, de ses partenaires académiques et d'un partenariat entre la société d'état HQ et le CRSNG (Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada). Elle vise à mieux comprendre le rôle du secteur hydroélectrique et de son expansion au Québec dans le cycle du mercure, et comporte trois volets distincts. Le premier volet consiste à comprendre le contexte au niveau des centrales au fil de l'eau de la rivière Saint-Maurice qui a mené à une contamination des poissons de la rivière. Le deuxième volet consiste à développer un modèle mécanistique pour comprendre la relation entre le cycle du Hg et celui du C à l'échelle local et régional. Enfin, le troisième volet a pour but d'évaluer la contribution des rivières harnachées du Québec au flux global entrant de Hg aux côtes. L'étude faisant l'objet de ce mémoire s'inscrit dans le premier volet de ce projet et s'intéresse donc à mieux comprendre les causes de l'augmentation de la contamination au mercure dans les poissons piscivores de la rivière Saint-Maurice suite à la construction récente de deux barrages au fil de l'eau, en étudiant plus particulièrement le compartiment sédimentaire. Ultiment, le présent projet permettra de développer des stratégies à adopter lors de la construction de barrage au fil de l'eau qui prendront en compte le paysage et le lien entre la matière organique et le mercure dans un paysage perturbé dans l'ensemble des compartiments. En effet, plusieurs campagnes d'échantillonnages ont permis de collecter non seulement des sédiments mais également de l'eau, du périphyton, des invertébrés et des poissons, ce qui permettra d'avoir une compréhension



holistique du système de la rivière St. Maurice. Les conclusions tirées de l'ensemble des études permettront à Hydro-Québec et à l'ensemble de la communauté scientifique de mener de futurs projets en conséquence.

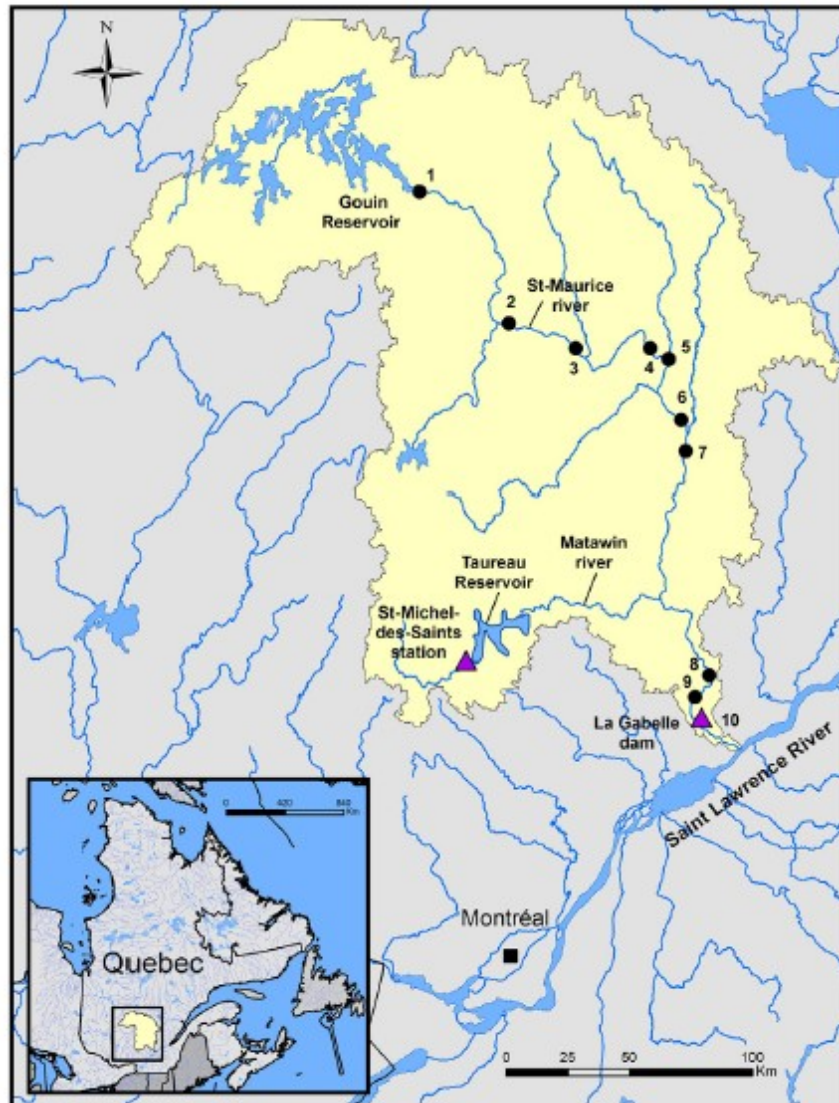
### **1.5.1. La rivière Saint-Maurice (QC, Canada)**

La rivière St. Maurice se situe dans la forêt héli-boréale de la région de la Haute-Mauricie (Québec, Canada). Avec un bassin versant d'une surface de 43 000 km<sup>2</sup> et une longueur de plus de 550 km, c'est l'un des tributaires majeurs du fleuve St-Laurent (**Figure 1.4**, Vadnais et al., 2012). L'industrialisation de la vallée de la rivière St. Maurice a débuté dès les années 1900 avec l'installation de nombreux réservoirs, barrages et centrales hydroélectriques. La rivière a également été très utilisée durant près de 150 ans pour le transport de bois par flottaison (drave). Ces activités de drave ont cessé il y a une vingtaine d'années mais les entreprises forestières continuent de pratiquer la coupe forestière dans la vallée de la St. Maurice afin de continuer à alimenter les industries papetières encore présentes en aval dans les villes de La Tuque et de Trois-Rivières.

Dans la dernière décennie, sur une section de cette rivière d'environ 40 km située entre la réserve Atikamekw de Wemotaci en amont et le Réservoir Blanc en aval, deux nouveaux barrages au fil de l'eau, Chute-Allard (CA ; 47.892910, -73.718247) et Rapides-des-Cœurs (RDC ; 47.787625, -73.377526), ont été construits et mis en eau en 2008. Deux ans seulement après la mise en eau des barrages, un important feu de forêt a sévi en périphérie de l'aménagement de CA. Ce feu est classé comme l'un des plus destructeurs de la région et a touché particulièrement la région de la Haute-Mauricie où se trouvent 68% des superficies brûlées (SOPFEU, 2010). De plus, des coupes de bois sont opérationnelles entre 2010 et 2017 dans le secteur de RDC.

Pour compenser la perte de milieux humides, principal impact prévu suite à l'enneigement, Hydro-Québec a mis en place la construction de milieux humides artificiels (ou canaux piscicoles aménagés) à environ 2 km du bief amont de CA d'une superficie de 0,08 km<sup>2</sup>. Les modèles de prévisions ne prévoyaient aucune conséquence sur la qualité de l'eau et la concentration en mercure dans la chair des poissons, étant donné les petites surfaces inondées (<4 km<sup>2</sup>) comparées aux barrages à réservoirs ainsi que le rapide renouvellement du temps de résidence de l'eau (Hydro-Québec, 2004). Cependant, les conclusions du rapport de suivi environnemental réalisé en 2013

pendant la phase opérationnelle des deux barrages au fil de l'eau rapportent des concentrations en Hg dans la chair de deux poissons piscivores (le grand brochet ; *Esox lucius* et la Perchaude ; *Sander vitreus*) supérieures aux normes de consommation (0,5 µg/g ; Health Canada, 2007) mais également supérieures aux concentrations mesurées dans les zones témoins et lors de l'état de référence de 1990-1992 (Hydro-Quebec production, 2013; Ponton et al. 2020 submitted).



**Figure 1.4.** Localisation de la rivière St. Maurice et des principaux barrages présents. 1=Gouin ; 2=Chute-Allard ; 3= Rapide des cœurs ; 4= Rapide Blanc ; 5= Trenche ; 6= Beaumont ; 7=La Tuque ; 8= Grand-mère ; 9= Shawinigan2-3 ; 10= La Gabelle. Figure tirée de Vadnais et al. 2012.

## 1.5.2. Objectifs de l'étude

Afin d'étudier les différents facteurs clés qui ont pu agir individuellement ou conjointement dans l'augmentation des concentrations en mercure retrouvées dans la chair des poissons piscivores de ce tronçon soumis à la construction de barrages au fil de l'eau et à trois perturbations concomitantes du bassin versant, un projet interdisciplinaire visant à étudier les différents compartiments clés de la rivière a été développé. Ce mémoire traite en particulier du compartiment sédimentaire comme un compartiment clé pour la méthylation du mercure. D'une part, il représente un puits pour le mercure qui, une fois lié à la matière organique, va aisément sédimenter (Ravichandran, 2004a). D'autre part, il représente une source de méthylmercure pour la colonne d'eau car les conditions anoxiques et d'oxydo-réduction présentes dans les sédiments sont propices à la transformation du Hg inorganique en MeHg qui peut ensuite aisément être transporté dans la colonne d'eau (Feyte et al., 2012) ou se bioaccumuler dans les organismes benthiques (Žižek et al., 2007). Étant donné que les premiers maillons du réseau trophique vont conditionner le transfert successif de mercure jusqu'aux grands prédateurs (Chasar et al., 2009), dans le cadre de ce projet, trois questions sont très importantes à étudier : Quel est l'état des concentrations en mercure le long du gradient de perturbations ? Ces perturbations ont-elles pu altérer la mobilisation, le transport et la transformation du mercure dans les sédiments de la rivière St. Maurice ? La composition de la communauté méthylatrice peut-elle aider à comprendre les processus biogéochimiques à l'œuvre dans les sédiments ? Pour ce faire, deux campagnes d'échantillonnages, en août 2017 et 2018 ont eu lieu afin de prélever les sédiments de différents sites répartis le long de ce tronçon de 40 km.

Plusieurs hypothèses ont été élaborées pour expliquer l'augmentation non attendue de concentration en MeHg dans la chair des poissons. Premièrement, la construction des centrales hydroélectriques au fil de l'eau aurait pu remobiliser le mercure présent dans les sédiments et les sols inondés et rendre biodisponible une grande quantité de mercure pour les communautés microbiennes méthylatrices. Parallèlement, l'inondation de certains sols a pu également promouvoir les conditions anaérobies bénéfiques pour l'activité des communautés méthylatrices. De plus, les milieux humides artificiels sont des sites ordinairement propices à la méthylation du mercure avec des conditions anoxiques et une forte production primaire. Deuxièmement, l'incendie de forêt dans le secteur de CA a probablement remobilisé le mercure contenu dans la biomasse et

les sols et ces débris carbonisés ont pu être transportés vers le bassin versant avec le ruissellement et favoriser des conditions anaérobies dans les sédiments et la méthylation subséquente. Enfin, l'historique de drave et les activités récentes de coupe de bois dans le secteur de RDC ont pu significativement augmenter la quantité de débris de bois (cimes et branches des arbres) et promouvoir la croissance des communautés procaryotes hétérotrophiques menant à des conditions anoxiques tout en apportant de nouvelles sources d'électrons pour les communautés méthylatrices et ainsi promouvoir la méthylation du mercure en méthylmercure. Par la suite, ces sols perturbés sont plus sensibles à l'érosion entraînant une augmentation du ruissellement dans l'eau, la décomposition des débris dans les sédiments promeut des conditions suboxiques à anoxiques (Skylberg & al.2009, Olsson & al.2017). Dans le cas de la zone d'étude, la quantité accrue de méthylmercure aurait pu être piégée dans les baies inondées et les sédiments fluviaux.

Afin de répondre à ces hypothèses, plusieurs sous-objectifs ont été établis. Le premier sous-objectif a consisté à comprendre comment la localisation des sites par rapport aux différentes perturbations pouvait influencer la contamination en mercure des sédiments. Pour cela, nous avons donc mesuré et comparé les teneurs en Hg (HgT, MeHg, %MeHg) dans les sédiments de chaque site échantillonné de l'amont vers l'aval. Le deuxième sous-objectif a permis d'évaluer le rôle de la matière organique dans la dynamique de transport et de transformation du Hg le long du gradient géographique. Le lien entre la MO et le Hg étant bien démontré dans la littérature, nous souhaitons vérifier si dans le cadre de la construction de barrage au fil de l'eau, cette relation demeurerait une variable clé. Finalement, le troisième sous-objectif a consisté à explorer la composition de la communauté méthylatrice et de lier la présence de certains acteurs avec les variables environnementales clés : la MO, HgT, MeHg et %MeHg.

En somme, cette étude contribue à mieux comprendre comment ces petits ouvrages sont capables d'influer sur le cycle du mercure dans un contexte où ceux-ci sont très souvent associés à des bassins versants déjà affectés par les activités anthropiques et qui le seront de plus en plus avec les changements climatiques. En effet, l'hydroélectricité à petite échelle renvoie souvent aux barrages au fil de l'eau et constitue l'une des ressources énergétiques les plus rentables et les plus respectueuses de l'environnement (Bakis et al. 2007). Cependant, très peu d'études ont évalué l'impact cumulatif de ces ouvrages sur les rivières et encore moins sur le cycle biogéochimique du Hg. Au meilleur de nos connaissances, cette étude est la première évaluant à la fois (1) l'impact de

barrages au fil de l'eau sur le cycle du mercure et (2) l'effet concomitant de perturbations majeures du paysage boréal, soit un feu de forêt et de la coupe de bois, tout cela en se concentrant sur le compartiment sédimentaire.

L'approche analytique utilisée est également rare dans la littérature. En effet dans ce projet, nous avons utilisé une approche multidisciplinaire qui a permis d'associer des analyses biogéochimiques (paramètre du Hg, qualité et quantité de MO) et des analyses génomiques (études des gènes clés intervenant dans la méthylation et outils de métagénomiques), à l'échelle de la rivière et plus localement au niveau de chaque site via l'étude des carottes de sédiments.

Les résultats de ce projet de recherche sont actuellement en préparation pour soumission prochaine d'un article scientifique dans le journal scientifique *Science of the Total Environment*.

# **CHAPITRE 2 : Profils de méthylmercure et des communautés microbiennes méthylatrices dans les sédiments fluviaux affectés par les centrales hydroélectriques au fil de l'eau**

« À tous égards, la vallée domine le ruisseau. Sa roche domine la disponibilité des ions, son sol, son argile, voire sa pente. Le sol et le climat déterminent la végétation, et la végétation régit l'apport de matière organique. Le nitrate et le phosphate particuliers contrôlent la décomposition de la litière et se trouvent donc directement à la racine du cycle alimentaire. Ces relations montrent clairement que chaque flux est susceptible d'être individuel et donc difficilement classifiable. »

Traduit de Hynes (1975)

## Contribution des co-auteurs à l'article

L'article du chapitre 2 du mémoire a été réalisé grâce aux contributions des différents auteurs, énumérées ci bas :

Millera Ferriz, L., Ponton, D.E., Storck, V., Leclerc, M., Bilodeau, F., Walsh, D., Amyot, M.

Methylmercury and methylating microbial community profiles in river sediments affected by run-of-the-river hydroelectric power plants

-Millera Ferriz, L.: Conception et mise en place du plan de travail, collecte de données sur le terrain, analyse et interprétations des données, rédaction initiale et finale

-Ponton, P.: Conception et mise en place du plan de travail, Collecte de données, Interprétations des résultats de biogéochimie, rédaction finale

-Stork, V.: Analyse et interprétations des résultats de métagenomique, rédaction finale

-Leclerc, M.: Conception et mise en place du plan de travail, Logistique de terrain, Révision finale

-Bilodeau, F.: Partenaire industriel, Conception du projet, Logistique de terrain, Révision finale

-Walsh, D.: Supervision, Conception et mise en place du plan de travail, Interprétations des résultats de métagenomique, Révision finale

-Amyot, M.: Porteur et concepteur du projet, Supervision, Conception et mise en place du plan de travail, Interprétations des résultats, Rédaction finale

# **Methylmercury and methylating microbial community profiles in river sediments affected by run-of-the-river hydroelectric power plants**

Millera Ferriz, L.<sup>1,2</sup>, Ponton, D.E.<sup>1</sup>, Storck, V.<sup>1,2</sup>, Leclerc, M.<sup>1</sup>, Bilodeau, F.<sup>3</sup>, Walsh, D.<sup>2</sup>, Amyot, M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> GRIL, Département de sciences biologiques. Université de Montréal, Montréal, QC, Canada, H2V 2S9

<sup>2</sup> GRIL, Aquatic Biology and Genomic research. Biology department. Concordia University, Montréal, QC, Canada, H4B 1R6

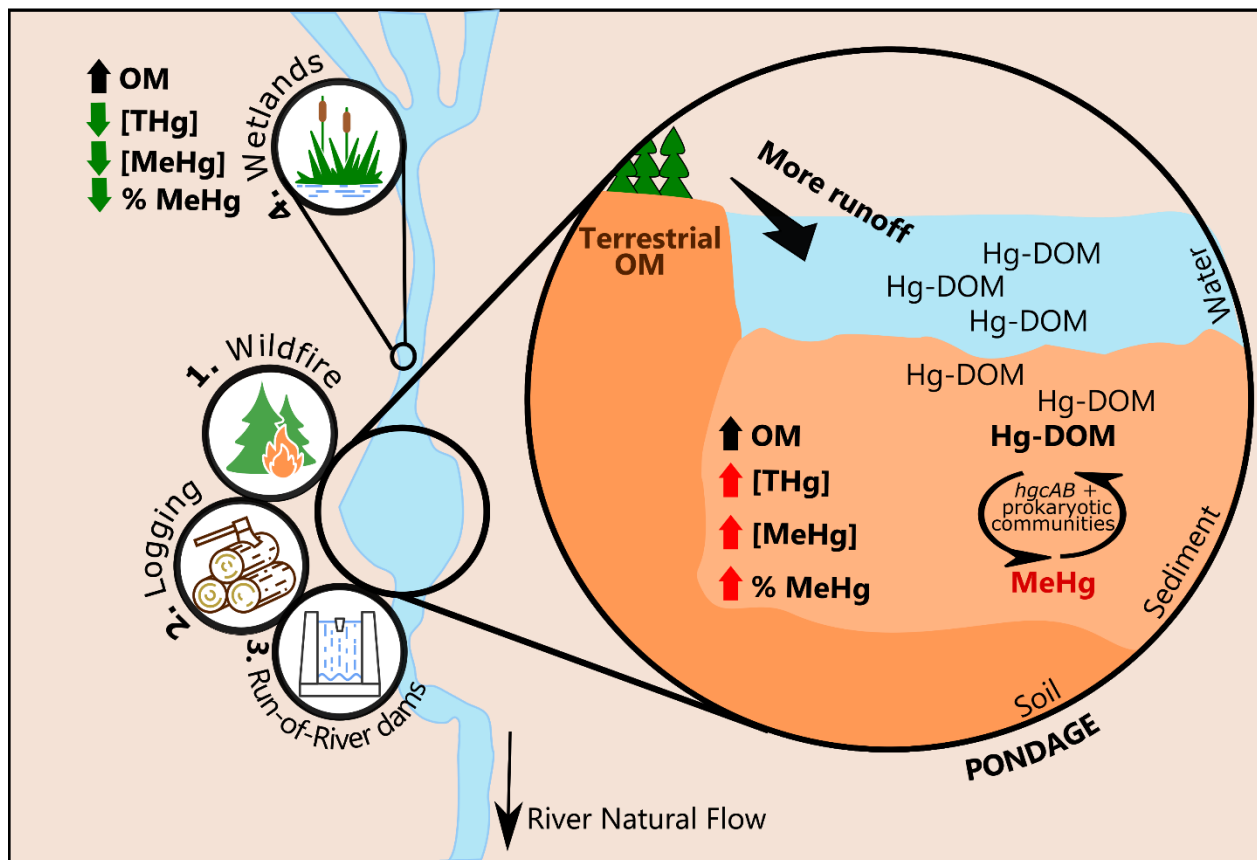
<sup>3</sup> Hydro-Québec Production, Environment Department, Montreal, QC, Canada



## 2.1. Highlights

- The St. Maurice watershed was impacted by logging, forest fire and Run-of-River dams
- Sediment Hg levels were higher in the retention pools created by run-of-river dams
- Sediment THg and MeHg levels were strongly correlated to organic matter
- Methanogens and syntrophs dominated Hg methylators in sediments

## 2.2. Graphical abstract



## 2.3. Abstract

Run-of-river power plants (RoRs), which are smaller structure compared to large reservoir dams, are expected to triple in the next decades. Their design minimizes the disruption of the river flow and thus limit the flooding of soils. Therefore, these structures are not anticipated to promote the mobilization and transport of mercury (Hg) and its subsequent microbial transformation in methylmercury (MeHg), a neurotoxin able to biomagnify in food webs up to humans. To test whether construction of RoRs had an effect on Hg transformation, we studied Hg concentrations, organic matter and methylating microbial community abundance and composition in the sediments of the St. Maurice River (Quebec, Canada) within a watershed disturbed by a forest fire, logging, constructed wetlands and the construction of two RoR dams close to the Attikamekw community of Wemotaci. Greater THg and MeHg concentrations were observed in the surface sediments of the flooded sites upstream the RoRs, called pondages. These peaks in THg and MeHg were correlated with organic matter proportions in sediments of these pondages ( $r^2 = 0.87$  and  $0.82$  respectively). In contrast, the proportion of MeHg, a proxy for methylation potential, was best explained by the C/N ratio suggesting the importance of terrigenous OM as labile substrate for Hg methylation in this system. Metagenomic approach allowed to identify a high abundance of methanogens, sulfate-reducers and fermenters suggesting that these microorganisms may be primary Hg methylators in the surface sediment of the St. Maurice River. We propose that RoR pondages are acting as traps for sediments, OM and Hg, a phenomenon that can be exacerbated by unrelated disturbances in the watershed such as forest fire and logging. RoR flooded sites are environments conducive to Hg methylation in sediments and may act as gateway for bioaccumulation and biomagnification of MeHg along food webs.

**2.4. Keywords:** Mercury, Boreal forest, Hydroelectricity, Riverscape, Organic matter, *hgcA*

## 2.5. Introduction

Hydroelectricity accounts for more than 16% of the world's total electricity production making it the first renewable energy used in the world with five countries providing more than 50% of the worldwide production: China, Canada, Brazil, the USA and Russia (IPCC, 2012). With the Paris agreement to reduce greenhouse gas (GHG) emission, the use of hydroelectricity is expected to expand (Ghezloun et al., 2017; Liobikienė & Butkus, 2017). In particular, the number of small hydropower plants which includes the Run-of-River power plants (RoRs) may triple in the next decades (Abbasi & Abbasi, 2011; Couto & Olden, 2018; Kelly-Richards et al., 2017). After the construction of hydroelectric reservoirs, the flooding of soil is conducive to the increase of terrestrial inorganic mercury (Hg) and organic matter in the aquatic environment. Thus, while impacts of large reservoir dams on GHG generation and mercury contamination are well-known (Deemer et al., 2016; Willacker et al., 2016), those related to RoR pondages have been less studied. It is important to adequately assess their environmental impacts in order to manage their expansion (IPCC, 2012; Maavara et al., 2020).

RoRs are small facilities considered as an alternative to large reservoir dams, since it is assumed that these facilities have a minor environmental footprint, with reductions in GHG, reservoir storage time, flooded areas and water level fluctuations (Abbasi & Abbasi, 2011; Anderson et al., 2015; Bakis, 2007). However, the construction of such infrastructure may generate cumulative impacts on stream patchiness, water and habitat quality, composition of periphyton, invertebrate and fish communities (Abbasi & Abbasi, 2011; Ellis & Jones, 2013; Gibeau et al., 2016; Kibler & Tullos, 2013; Poole, 2002; Santucci Jr et al., 2005; Saulino et al., 2017; Vadnais et al., 2012). In addition, even if there is no clear consensus on the impact of RoRs on upstream sediment retention (Fuller et al., 2016; Pearson et al., 2016), a study highlighted that impoundments by small hydropower plants will be responsible for an increase of the retention of 25% of the global flux of transported sediments (Vörösmarty & Sahagian, 2000). With respect to Hg cycling, studies are very scarce (Cebalho et al., 2017; Silverthorn et al., 2018). In theory, the associated flooding of organic soils can promote the anaerobic conditions conducive to the biotic Hg methylation into methylmercury (MeHg) followed by MeHg food web transfer towards top predators and humans (Eckley et al., 2015; Hall et al., 2005; Willacker et al., 2016). Since RoRs generate no flooding but

rather small flooded areas called pondages, there is currently no evidence in the literature of an impact of these RoR pondages on Hg accumulation.

Organic matter (OM) is one key component influencing Hg cycling that may be affected by RoRs. It is an important vector for the transport of Hg from catchments to river systems (Bravo et al., 2017; Grigal, 2002; Meng et al., 2016) as well as a major player in bioavailability of Hg(II) (Chiasson-Gould et al., 2014; French et al., 2014) and electron donor source for microbial communities including Hg methylators (Christensen et al., 2017; Graham et al., 2012). In boreal ecosystems, rich organic soils contribute to the sequestration of Hg (Grigal, 2003). Indeed, Hg has a high affinity for OM and particularly thiol groups (Bravo et al., 2017; Grigal, 2002) that may end up in sediments (Meng et al., 2016).

Moreover, as RoRs take advantage of natural elevation in the riverscape to produce hydropower, their installation is mostly on medium to small river, which are already under anthropogenic or natural pressures such as urbanization, forest fire and/or logging (Aguiar et al., 2016; Couto & Olden, 2018; Gauthier et al., 2015). With such disturbances, the remobilization, transformation and transfer of Hg and OM that was previously stored in surrounding sites, to freshwater ecosystems are facilitated (Abraham et al., 2017; Skjellberg et al., 2009). For instance, logging activities and forest fires can mobilize Hg from biomass, litter and organic soils. In both cases, the soil is destabilized due to loss of vegetation cover which favours runoff and erosion. In addition, soils become hydrophobic which reduces infiltrations and promote anaerobic conditions favourable to Hg methylation (Eklöf et al., 2018).

Further, wetland areas are often decreased by dam construction (Gardner & Finlayson, 2018). These wetlands provide essential ecosystem value for the entire ecosystem and are known as sources of MeHg (Galloway & Branfireun, 2004; St. Louis et al., 1994; Tjerngren et al., 2012b). With the “No net loss” principle for habitat conservation policies both in Canada and the United States, the rise of artificial wetlands as a compensatory measure has been frequently used after dam construction to restore fish spawning habitat. These constructed wetlands are sites of OM processing and could act as new sources of microbially-produced MeHg near RoRs (Harper & Quigley, 2005; He, 2019; Hermoso et al., 2019; Kennedy & Mayer, 2002).

Understanding the link between the dynamic of such diversity of methylators with the biogeochemical processes is primordial and accessible using metagenomic approach (Grossart et

al., 2020) but few Hg studies have simultaneously used biogeochemical and metagenomic tools *in situ*. Microbially mediated Hg methylation occurred in anoxic zones that may develop in constructed wetlands as well as flooded areas rich in organic matter and is supported by a diverse microbial community of methylators (Heyes et al., 1998; J. K. Schaefer et al., 2014). Over the past 10 years, this tool already allowed to identified a broad diversity of Hg methylators carrying the *hgcAB* gene cluster (Gionfriddo et al., 2020; Jones et al., 2019; McDaniel et al., 2020; J. M. Parks et al., 2013; Podar et al., 2015) The known Hg methylators can be grouped as iron-reducers, fermenters, syntrophs, sulfate-reducers and archaeal methanogens (Bravo, Peura, et al., 2018; Gilmour et al., 2013; J. M. Parks et al., 2013; Podar et al., 2015). The latter two can be assessed through the *dsrB* gene marker (for sulfate reducers) and the *mcrA* gene marker (for methanogens)(Bae et al., 2014; Ma et al., 2018).

While the influence of landscape perturbations such as forestry operations, forest fires and wetland creations on Hg cycle is well documented in the literature (Hsu-Kim et al., 2018; Obrist et al., 2018), understanding the effect of RoRs and the concomitant interaction with watershed perturbations on Hg transformation is necessary. To address this issue, we focused on a specific river located in a riverscape disturbed by a forest fire, logging, constructed wetlands and the construction of two RoRs hydroelectric dams close to the Attikamekw community of Wemotaci (QC, Canada). By using a combination of geochemical and metagenomic approaches, this study aims to respond to three objectives (1) Are the pondages acting as accumulation site for MeHg and OM? (2) Is this accumulation linked to the carbon cycle and more specifically to allochthonous carbon? (3) Who are the major putative methylators? This study will help decision makers in improving their prediction models by providing new insight related to the construction of artificial channels during the construction of such dams and by highlighting the importance of considering the concomitant presence of watershed perturbations. In the end, these insights aim to reduce the impacts to local riverine populations in the context of a constant growth of small hydroelectric plants.

## 2.6. Material and Methods

### 2.6.1. Sites description

The St.Maurice River is located in the region of Haute-Mauricie (Quebec, Canada) and takes his source in Reservoir Gouin before flowing south in the St. Lawrence River. The study zone is specifically located on a subsection (about 40 km long) of this river between the Attikamekw native reserve of Wemotaci and Blanc Reservoir (upstream from the town of La Tuque). On this subsection, two run-of-river hydroelectric power plants have been constructed in 2008: Chute Allard (CA- 47°53' 34.321" N; 73°43'5.919" W) and Rapides-des-Coeurs (RDC- 47°47'16.92" N; 73°22'28.152" W). The two resulting pondages flooded 2 km<sup>2</sup> and 3.7 km<sup>2</sup>, respectively, and caused the subsequent loss of 2.37 km<sup>2</sup> of wetlands. In addition, the state company Hydro-Quebec, in order to compensate for the loss of ecological functions brought by wetlands (habitats for spawning and nursery especially for Yellow Perch and Northern Pike), decided to restore them by the construction of wetlands of about 0.08 km<sup>2</sup>. This subsection has also undergone two landscape perturbations in the last decades: a wildfire of more than 180 km<sup>2</sup> in 2010 and continuous logging activities (**Map S1**). Ponton et al. (2020; submitted) reported elevated concentrations of MeHg in the fish muscle that caused a modification of the consumption guidelines for the Attikamekw reserve of Wemotaci. Two sampling campaigns have been performed in late August 2017 and 2018. A total of 18 different sites have been sampled over this period either by sampling bulk or sediment cores (**Table S1**).

### 2.6.2. Sampling

Sampling was conducted at different sites along a 40 km section of the river section and classified relative to their distance from the RoRs and to the concomitant disturbances present in the adjacent soils (**Figure S1**). Each sampling location corresponds to either flooded terrestrial soils upstream from CA (CAUP sites) or RDC (RDC sites) RoRs new constructed wetland channels (CC sites), sites downstream of RDC RoR which are located in an old reservoir (BR sites), sites downstream of CA RoR (CADW site) or reference sites (RDC-REF) which is a flooded site but non-impacted by logging activities (**Table S1**). CAUP sites surrounding soils have been impacted

by forest fire while RDC and BR sites surrounding soils are impacted by logging. They are all located in shallow bays (< 2 m but mostly < 1m) with a reduced velocity.

All plastic ware for Hg measurements were acid-washed (HCl 10% volume/volume (v/v)) and rinsed with ultrapure water before any handling on the field. Bulk sediments were sampled in triplicate using an Ekman Grab in 2018 (n = 15 sites) except for CAUP-10 where bulk and cores were pooled (n = 5), CAUP-12 (n = 2) and BR-2 (n = 2). A subsample of the 5 first cm was sampled with a plastic spoon and stored in plastic bag at -20°C until analyzes. A gravimetric hand corer was used to collect three cores per site in 2017 (5 sites) and four cores in 2018 (8 sites). Cores were sealed at the bottom using a cap and the overlying water was removed by piercing the tubes in the field. The remaining 2-3 cm of water were jellified using sodium polyacrylate (cross linked, Sigma-Aldrich®) to preserve the water-sediment interface (Tomkins et al., 2008). The core was then sealed with floral foam and a cap on top. Back to the laboratory, sediment cores were carefully cut longitudinally with a rotating saw and split into two halves. The sediment surfaces of the half-cores were cleaned using a plastic ruler in order to smooth the sediment surface (parallel to the laminations). The half core was immediately sliced every cm in order to have depth profiles. Every cm was split into one chemistry sample and one genomic sample. The chemistry samples were frozen at -20°C and genomic samples were immersed in liquid nitrogen and then kept in a -80°C freezer. In addition, soils have been sampled by digging a hole and sampling soils layers individually. Results were only reported for the organic-rich layer. Soil Hg analyses were the same as for sediment samples (see next section 2.3).

### **2.6.3. Total mercury and methylmercury analyses**

For THg and MeHg analysis of 2017 sediment samples, 0.05 to 0.1 g of freeze-dried sediments were weighted and digested using 1 mL of diluted HNO<sub>3</sub> (5.3 M, grade Omnitrace Ultra) overnight at 60°C. Methylmercury (MeHg) was measured in a aliquot by cold vapor atomic fluorescence spectrophotometer (CVAFS; Tekran series 2700®) according to the EPA method 1630 (USEPA, 2001). Subsequently, the first digestate underwent a second digestion using 270 µL of HNO<sub>3</sub> ultra trace (16 M) at 120 °C in an industrial pressure cooker (125°C; 15 PSI; All American Canner) followed by the addition of 150 µL of pure HCl (12.1 M, grade Omnitrace ultra) and 250

$\mu\text{L}$  of hydrogen peroxyde (9.79 M, grade Optima) for a final digestion overnight at room temperature. Samples were diluted to 15 mL with ultrapure water and one mL of this digestate was used to quantify total mercury (THg) using cold vapor atomic fluorescence spectrophotometer (CVAFS; Tekran series2600®) based on the EPA method 1631 (USEPA, 2002). Analytical quality was checked using two certified reference materials, IAEA-405 with a certified value of  $5.49 \pm 0.53 \text{ ng g}^{-1}$  and TORT-2 with a certified value of  $152 \pm 13 \text{ ng g}^{-1}$  ( $\pm \text{CI}$ ).

MeHg of 2018 sediment samples was measured by cold vapor atomic fluorescence spectrophotometer (CVAFS; Tekran series2700®) according to the EPA method 1630. Approximately 0.05 to 0.1 g of freeze-dried sediment were weighted and digested using 5 mL of  $\text{HNO}_3$  (5.3 M, grade Omnitrace ultra) overnight at  $60^\circ\text{C}$ . The analytical quality was checked using the certified reference material, IAEA-158 for MeHg with a certified value of  $1.4 \pm 0.4 \text{ ng g}^{-1}$ . THg of 2018 sediment samples was measured using Direct Mercury Analysis System (DMA-80). The analytical quality was checked using the certified reference material TORT-2 and SO-2 with certified values for Hg of respectively  $270 \pm 60 \text{ ng. g}^{-1}$  and  $82 \pm 9 \text{ ng g}^{-1}$ . All values are reported in dry-weight (dw) concentrations. Details on quality control are available in **Supplementary Information**.

#### **2.6.4. Organic matter proportion and coarse quality**

Organic matter proportions (%) was assessed using Loss On Ignition (LOI) after heating for 2h at  $550^\circ\text{C}$  (Dean, 1974). C/N ratio was assessed by the measurement of the proportion of atomic carbon and nitrogen on total weight. About 7-10 mg of sediments were analyzed using a CHNS-O Element Analyzer (Fisons© - EA-1108 model) calibrated with acetanilide. Quality control was conducted with internal standards, sulphanilamide (N = 16.26% - C = 41.85%) and atropine (N = 4.84%- C = 70.56%). Recovery percentage for both standards ranged between 95 and 105% and the blanks were undetectable.



## 2.6.5. Metagenomic Analysis

### 2.6.5.1. DNA extraction and sequencing

DNA was extracted from  $0.25 \pm 0.01$  g of wet sediment using the PowerSoil®DNA Isolation Kit (MoBioLaboratories) according to the manufacturer's recommendations. DNA quantification was performed using Qubit™ fluorometer (Invitrogen, ThermoFischer Scientific) with an Invitrogen™ Qubit™dsDNA BR Assay Kit. Shotgun DNA sequencing was performed using Illumina NovaSeq 6000 S4 PE150 technology at Genome Québec (McGill University).

### 2.6.5.2. Metagenome assembly and annotation

Raw metagenomic paired-end reads were quality-trimmed and filtered with Trimmomatic v0.32 (with a minimum length of 36 bp and a quality threshold for bases of 15). The filtered reads were assembled using Megahit v.1.0.6 (--k-list 23, 43, 63, 83, 103, 123) (D. Li et al., 2016). The assembled reads were mapped to the assembly with the Burrows-Wheeler Alignment Maximum Exact Matches (BWA-MEM) tool using the option `-bwtsw` (H. Li & Durbin, 2010). The scaffolds and average scaffold coverage files (generated with `jgi_summarize_bam_contig_depth` script) were submitted to the Joint Genome Institute Integrated Microbial Genomes and Microbiomes (JGI IMG/M) platform for gene identification and functional annotation (Markowitz et al., 2008).

### 2.6.5.3. Analysis of *hgcA*, *dsrB*, and *mcrA* gene diversity and abundance

The predicted protein sequences generated by the JGI-IMG/M pipeline were screened for genes encoding HgcA by an `hmmsearch` (Eddy, 1992). Protein sequences were screened against a previously generated profile hidden Markov model (HMM) containing 155 diverse HgcA sequences (Bravo et al., 2018c) using HMMER (Eddy, 1992). HgcA hits were selected using an alignment length threshold of 0.5 and a bitscore cutoff of 100. Taxonomic assignment of HgcA sequences was based on top hit against a custom HgcA database (McDaniel et al., 2020) using the Genome Taxonomy Database (GTDB hierarchy; Parks et al., 2018). Top hits were identified using Diamond V.0.9.30 (Buchfink et al., 2015) with the following settings: e-value  $\leq 1E-30$  and  $\geq 60\%$

sequence similarity across 80% of the full length protein. The top hit for each query sequences meeting these criteria was used for representative taxonomic assignation. The *hgcA* gene abundance was estimated by summing the average coverage of *hgcA* containing scaffolds assigned to a taxonomic group. Gene abundance was normalized across metagenomes by dividing by total number of metagenome reads and values are reported as *hgcA* copies per million metagenomic reads. All the sequences can be found in **Supplementary table S3**. The functional marker genes for methanogens (*mcrA*; EC: 2.8.4.1) and sulfate reducers (*dsrB*; EC: 1.8.99.5) were identified in the annotated metagenomic data from JGI-IMG/M (11/2019) using their respective EC numbers. The *mcrA* and *dsrB* gene abundances were calculated in a similar manner as for *hgcA* described above.

### 2.6.6. Statistical Analysis

Non-parametric tests of Kruskal-Wallis were performed to compare the means for THg, OM, MeHg, and %MeHg in bulk sediments. Linear regression models, between THg, MeHg, %MeHg and OM, were performed with the packages *car* and *tidyverse* in RStudio® (RStudio Team, 2020), and assumptions were checked and validated. Similarly, a linear regression model between %MeHg and C/N ratio was performed with the packages *car* and *tidyverse* in RStudio®. Linear Mixed Models (LMM) between *hgcA* abundance assigned to methanomicrobia and *mcrA* abundance was performed using the package *lme4* in Rstudio®.

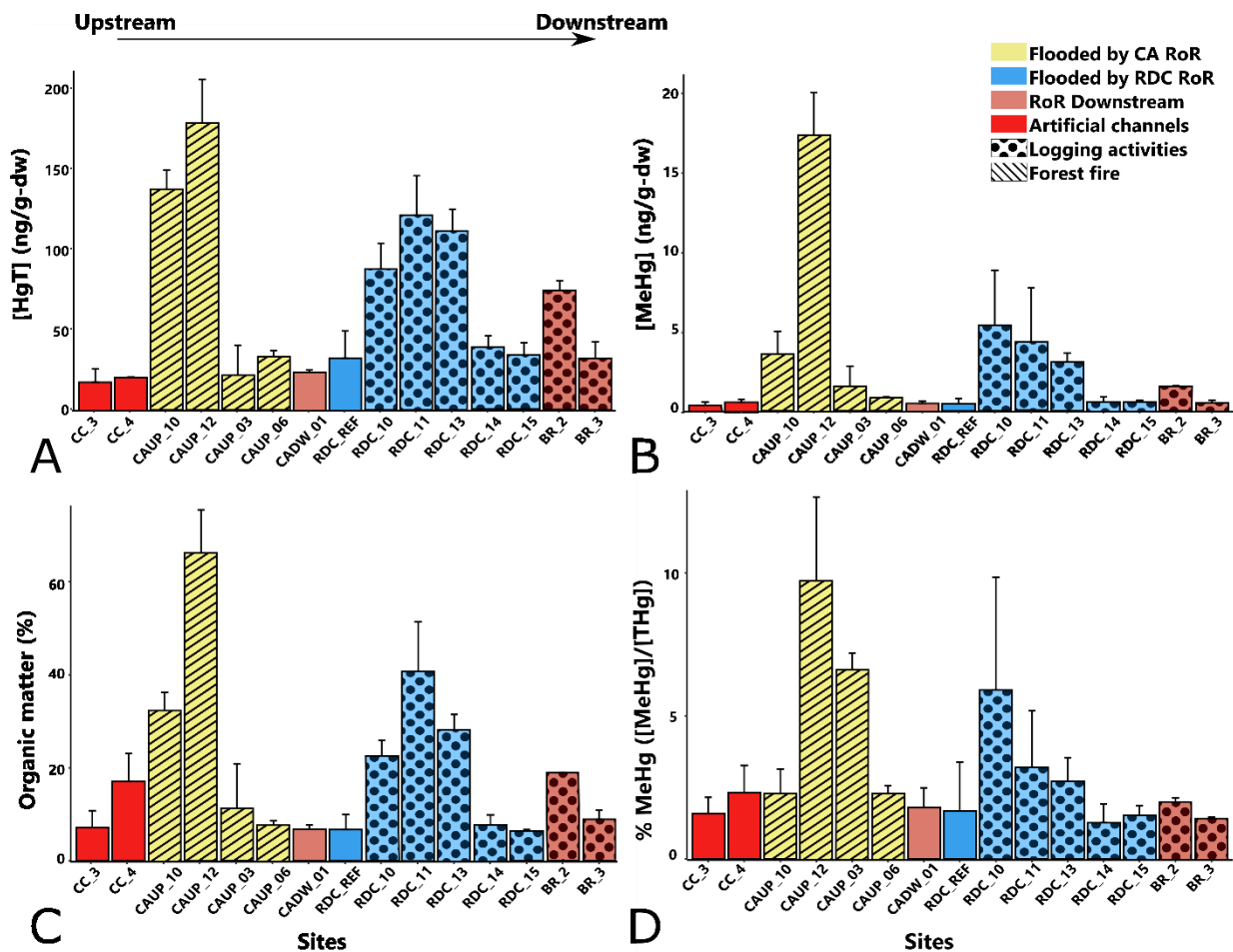
## 2.7. Results

### 2.7.1. Mercury, methylmercury and organic matter along the river section

THg and MeHg concentrations, %MeHg and %OM in bulk sediments co-varied spatially along the river stretch (**Fig. 2.1**), and sites were statistically different for these variables (THg,  $p < 0.05$ ; MeHg  $p < 0.05$ ; %MeHg  $p < 0.05$ ; %OM;  $p < 0.05$ ; Wilcoxon post-hoc test were not significant). When considering all sites, THg concentrations in bulk sediments varied from 9 to 201 ng g<sup>-1</sup> (**Fig. 2.1A**) and, for MeHg, from <0.02 to 19 ng g<sup>-1</sup> (**Fig. 2.1B**) with an average of  $2.20 \pm 3.9$  ( $\pm$  SD) ng. g<sup>-1</sup>. MeHg concentrations represented from 0.04 to 12% of THg (**Fig. 2.1D**) and the proportion of organic matter ranged from 3 to 73% (**Fig. 2.1C**).

Peaks for all these variables were observed in the RoR pondages (CAUP and RDC) whereas lows were observed in the reference site (RDC-REF), the constructed wetlands (CC) and the area downstream from the first RoR (CADW). Compared with the sites with the lowest THg concentration (CC-3;  $17.8 \pm 8.7$  ng. g<sup>-1</sup>), peaks associated with sites CAUP-12, RDC-11 and BR-2 were 10.1, 6.9 and 4.2 times higher respectively. When sites were grouped per sector, the RDC and CAUP sectors stood out for their higher MeHg concentrations and %MeHg ( $5.3 \pm 3.5\%$  CAUP;  $2.9 \pm 2.5\%$  RDC). Indeed, compared to the sectors with the lowest MeHg concentrations (CC, RDC-REF and CADW), CAUP, RDC and BR sectors were  $11.7 \pm 0.4$ ,  $6.7 \pm 0.2$  and  $2.1 \pm 0.1$  times higher, respectively. %MeHg was  $3.0 \pm 0.2$  times higher in CAUP and 1.7 times higher in RDC compared to the other sectors. The BR sector had intermediate THg concentrations ( $54.4 \pm 30.1$  ng. g<sup>-1</sup>), MeHg concentrations ( $1 \pm 0.7$  ng. g<sup>-1</sup>) but lower %MeHg ( $1.70 \pm 0.4\%$ ) and OM content ( $14 \pm 7.1\%$ ).

Stations affected by forest fires and logging activities were also associated with peaks for these four variables (CAUP, RDC, BR) and the absence of these disturbances was associated with lows (CC, CADW, RDC-REF). The same trend was observed in the mean of the 5 first cm in sediment cores. However, given that 15 sites were available for bulk instead of 8 sites for sediment cores, we chose to present the more defined geographic gradient.



**Figure 2.1:** Biogeographic gradient of [THg], [MeHg], %MeHg and %OM in surface sediments (bulk). Histogram representation of (A) [THg], (B) [MeHg], (C) %MeHg, (D) % of organic matter, in the 15 sites sampled along the Saint-Maurice River. Each site is ordered from upstream to downstream. The error bars stand for standard deviation (N=2 to 5). Because the CAUP-10 site was difficult to sample, it was pooled with the mean 5 cm of the cores (n=5).

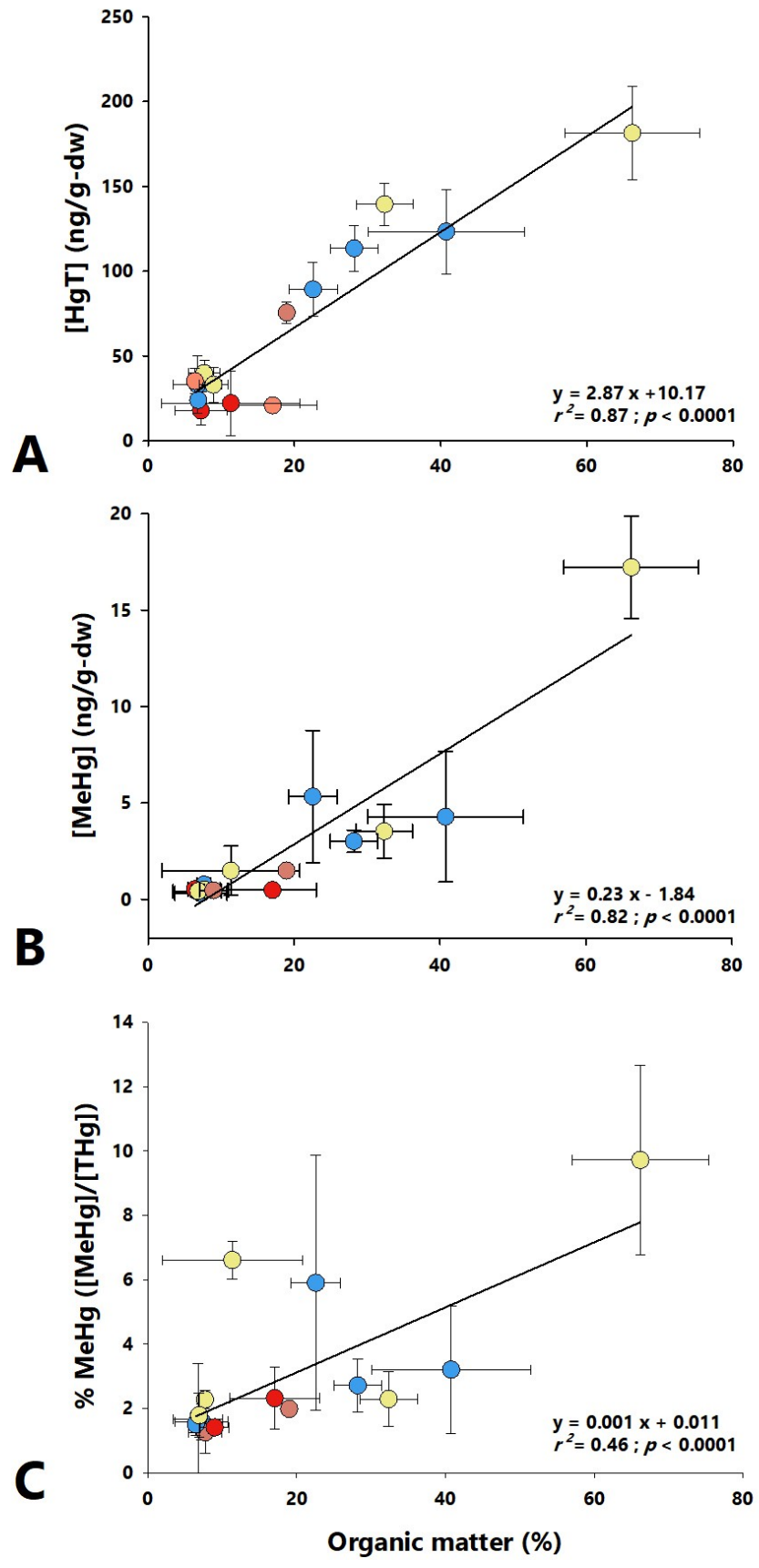
### 2.7.2. Relationship between organic matter and total mercury

We plotted a linear regression between OM proportions and the different Hg variables (THg, MeHg and %MeHg) when considering all sites (Fig. 2.2.A-B-C). OM proportion explained 82 and 87% of the observed variability for MeHg and THg, respectively, and 46% for %MeHg.

The strong relationship between OM and THg is consistent with the spatial co-variations that we observed in **Fig. 2.1**. In general, the sites located in RDC or CAUP sectors had higher THg concentrations and higher OM proportion. Sites with this accumulation of OM are also those with higher methylation potential as assessed by %MeHg (**Fig. S1**).

With respect to surrounding forest soils, upper layers rich in organic matter were enriched in THg (**Table S2**), with concentration above 300 ng g<sup>-1</sup>. In contrast, soils impacted by forest fire had concentrations between 70 and 300 ng. g<sup>-1</sup> and those impacted by logging had less than 100 ng/g. Regarding MeHg concentrations, it ranged from 0.25 in natural forest to 0.78 ± 1.1 ng g<sup>-1</sup> in burnt forest.

**Figure 2.2:** *Relationship between Hg variables and organic matter (OM) in the 15 sites samples along the St Maurice River.* Relationship between (A) Total mercury (ng/g, dw) and OM (%), (B) Methylmercury (ng/g, dw) and OM (%), (C) % MeHg (ratio MeHg/THg) and OM (%). In yellow, the sites flooded by Chute-Allard RoR, in blue, the sites flooded by Rapides-des-coeurs RoR, in red, artificial channels and in pink, the sites downstream both RoRs. Vertical error bars mean standard deviation on THg measures and horizontal error bars, standard deviation on OM measures. Colors are presented according to Figure 2.1.



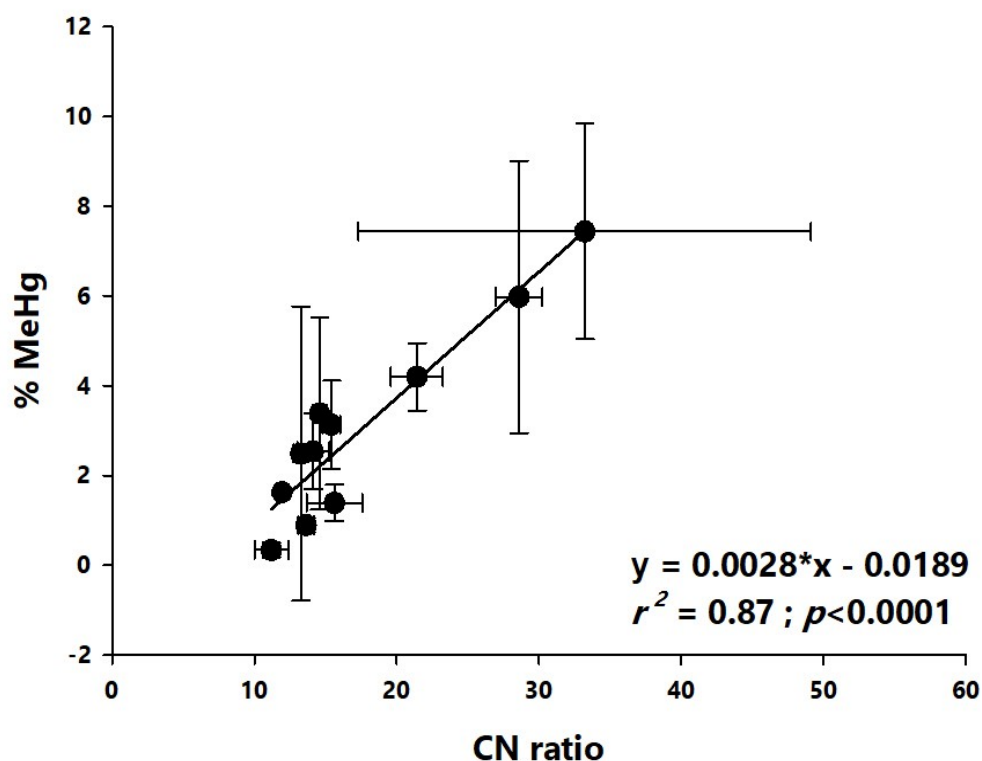
### 2.7.3. Linkage between C/N ratio and methylation potential

C/N ratio is often used as an indicator of organic carbon quality or nutrient status. It was measured at each centimeter of the sediment core for both 2017 and 2018 field campaign. The sites CAUP-03, CAUP-06 and RDC-14 are characterized by C/N ratios over 20 indicating sediments dominated by terrigenous OM (Kaushal & Binford, 1999; Meyers, 1994). On the contrary, CAUP-10 and CC-4 harbored the lowest C/N ratio and are thus more likely dominated by river algal production. Indeed, both sites were macroscopically characterized by significant periphyton growth on branches and macrophytes.

C/N ratio explained 87% of the observed variability in methylation potential (%MeHg), when averaging the five first centimeter of each core (**Fig. 2.3**). It is confirmed when looking at depth profiles for each site (**Fig. S2**), the C/N ratio is co-varying with the %MeHg.

**Figure 2.3:** Relationship

between %MeHg and CN ratio. Linear regression between the %MeHg and CN ratio. Each point represents the mean of the 5 first cm and the mean of the replicates. Vertical error bars stand for standard deviation on %MeHg between replicates, horizontal error bars stand for standard deviation on CN ratio between replicates



#### 2.7.4. Abundance and composition of the mercury methylating community

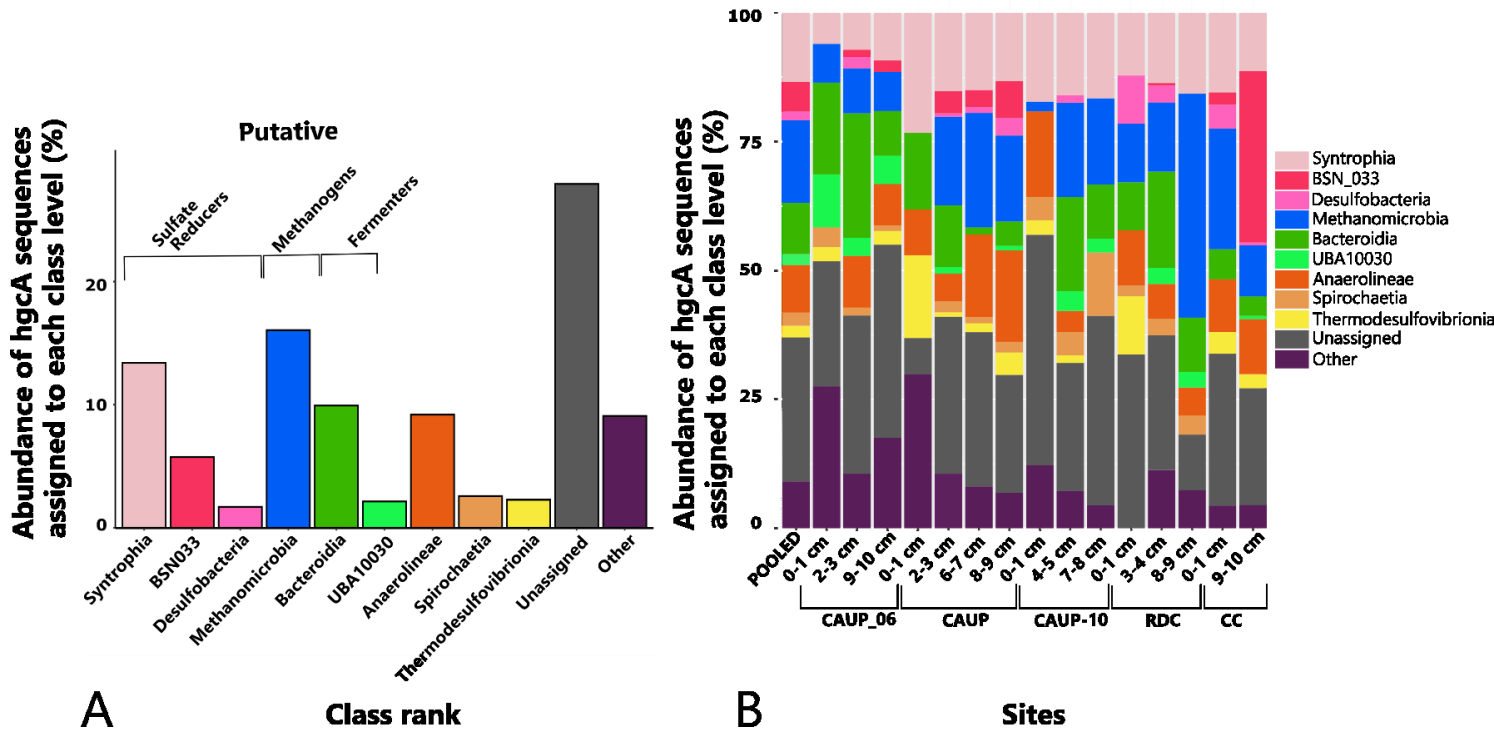
A subgroup of 15 sediment samples, was selected for metagenomic analyses based on inflection points of the [THg] and [MeHg] profiles in sediment cores from 2017. In addition, metagenome samples were selected to represent the upper 10 cm of sediment cores, where are located most of the MeHg/THg peaks (>5%; **Fig. S2**). The *hgcA* gene was identified at all sediment sites and depths, and abundance ranged between 15 and 90 gene copies per million unassembled sequences. The lowest number of copies (< 20) were generally identified in the upper layer of the cores (0-1 cm), except in the constructed wetlands where similar number of *hgcA* genes were identified in upper or deeper layers (**Fig. S4**). No significant correlation was found between *hgcA* gene abundance and THg, MeHg concentrations, or %MeHg (**Fig. S3**).

Given the presence of Hg methylating gene in every sites and depths, we explored the taxonomic associations of *hgcA* genes. We identified a broad taxonomic diversity of Hg methylators among sites and depth. In total, *hgcA* genes were assigned to 35 distinct classes within prokaryotes but only 9 classes were present in at least 50% of the samples (**Fig. 2.4-A**). Among all sequences (all samples pooled),  $27 \pm 9$  % of the sequences remained unassigned. The nine most abundant classes in the different sites of the St. Maurice River were: Methanomicrobia (16%), Syntrophia (13%), Bacteroidia (10%), Anaerolineae (9%), BSN\_033 (6%), Spirochaetia (3%), Thermodesulfobivibrionia (3%), UBA10030 (2%) and Desulfobacteria (2%). They belong respectively to the following phyla: Euryarchaeota, Deltaproteobacteria (for Syntrophia, BSN\_033 and Desulfobacteria), Bacteroidetes (for Bacteroidia and UBA10030), Chloroflexi, Spirochaetes and Nitrospirae. Among the known Hg methylators, sulfate reducers and iron reducing bacteria are part of the Deltaproteobacteria phylum while methanogens are part of the Methanomicrobia class (Castro et al., 2000; Gilmour et al., 2018; Gionfriddo et al., 2020). Both Syntrophia, BSN\_033 and Desulfobacteria are putative sulfate reducers, Methanomicrobia are putative methanogens while Bacteroidia are known to host some genera able to act as fermenters. Thus, it appears that methanogens, sulfate-reducers and fermenters are among the most abundant *hgcA*-harboring members of the community. We compared the microbial community composition between the sites and within depth using a Non-Metric Multidimensional Scaling (NMDS) but no clustering was observed (**Fig. S5**)

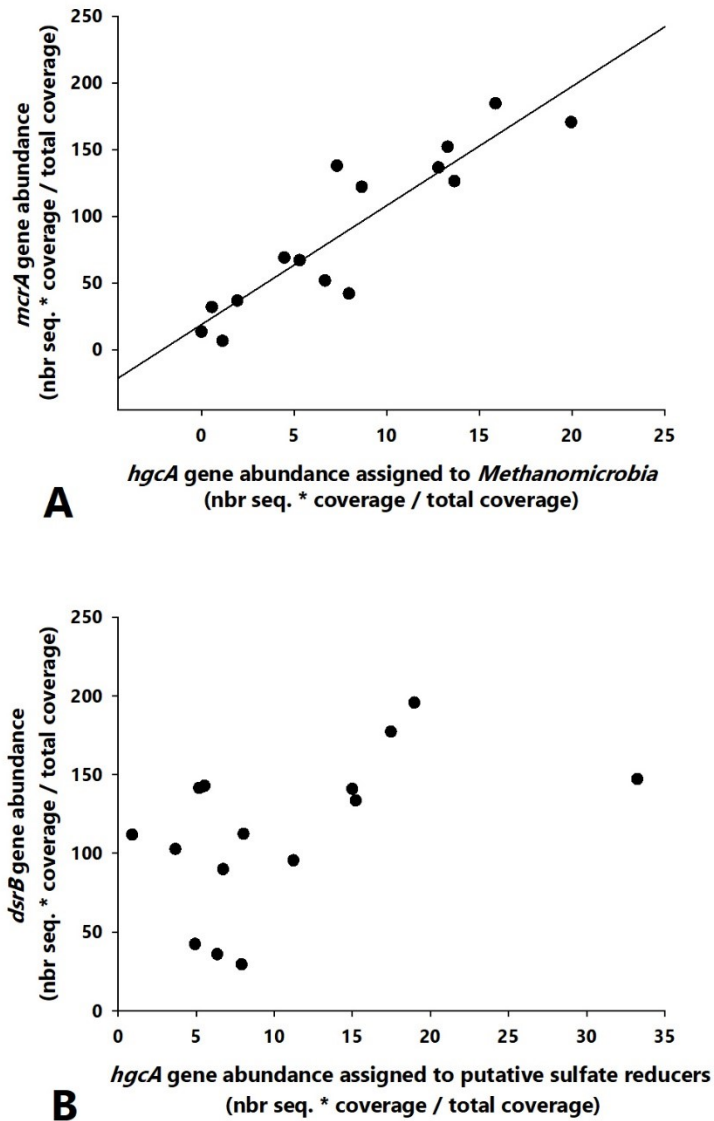


### 2.7.5. Contribution of different metabolic guilds to the methylating prokaryotic community

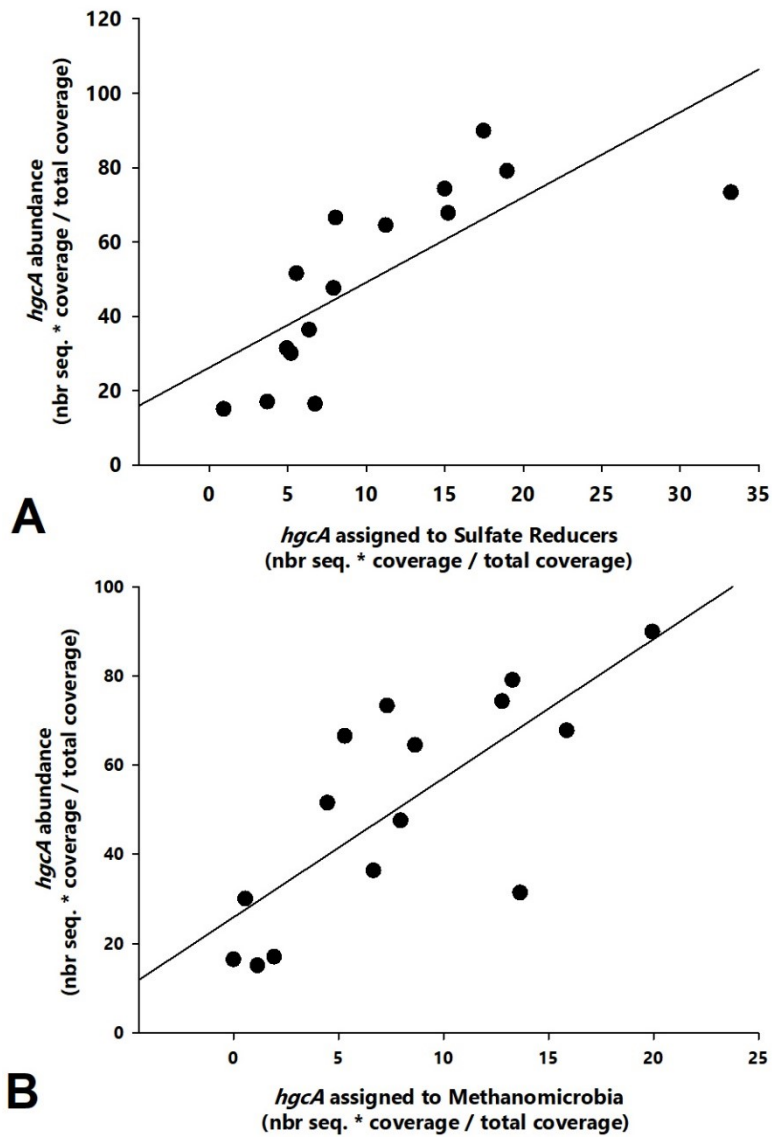
To further decipher the contribution of methanogens and sulfate reducers to Hg methylation in the sediments of the St. Maurice River, we subsequently (1) explored if methanogens and/or sulfate-reducers were correlated to Hg variables (THg, MeHg or %MeHg) and (2) estimated the fraction of methanogens and sulfate reducers harboring the *hgcA* gene. Firstly, we found no significant correlation between Hg variables and *mcrA* and *dsrB* marker gene abundance (**Data not shown, n=15, p>0.05**). In contrast, we found a significant relationship between *mcrA* abundance and *hgcA* abundance assigned to the known class of methanogenic archaea, Methanomicrobia ( $r^2$  marginal = 0.75;  $r^2$  conditional = 0.87; **Fig. 2.5**). The class of Methanomicrobia, include among others, the genera *methanolinea*, *methanoregula* and *methanospirillum* and constitutes the majority of methanogens in our samples (16%). Interestingly, no positive correlation was observed between *dsrB* and *hgcA* abundance. However, the linear regression model between *hgcA* total abundance and *hgcA* assigned to Methanomicrobia highlighted a positive correlation ( $r^2 = 0.54$ ; **Fig. 2.6A**). while total *hgcA* abundance and *hgcA* assigned to putative sulfate reducers (Syntrophia + BSN033 + Desulfobacteria) highlight a positive correlation ( $r^2 = 0.53$ ; **Fig. 2.6B**). The random effect of the localization was tested using an LMM to consider the dependency of the abundance between sites but was not significant.



**Figure 2.4:** *Prokaryotic diversity* of the Hg methylating community in the sediments of the St-Maurice river along a gradient of perturbations. (A) The relative abundances of the dominant classes in all pooled samples. (B) The relative abundance of dominant class level in each sites of the river section.



**Figure 2.5** Relationship between marker gene for the main metabolic guilds involved in Hg methylation and the *hgca* gene encoding putative corrinoid proteins involved in mercury methylation. Linear regression between (A) the *mcrA* gene encoding a methylA transferase involved in methanogenesis, and the abundance of *hgca* gene assigned to methanogens (methanomicrobia) ( $r^2=0.75$ ) (B) the *dsrB* gene encoding a dissimulatory sulfite reductase involved in sulfate reduction and *hgca* gene assigned to putative sulfate reducers (Syntrophie, BSN\_033 and Desulfobacteria).



**Figure 2.6:** Relationship between total *hgcA* abundance and abundance of *hgcA* assigned to sulfate reducers and methanogens. Linear regression between (A) the total *hgcA* gene abundance and *hgcA* gene assigned to Methanomicrobia abundance ( $r^2=0.54$ ) (B) the total *hgcA* gene abundance and *hgcA* gene assigned to putative sulfate reducers (Syntrophie, BSN\_033 and Desulfobacteria) ( $r^2=0.53$ ).

## 2.8. Discussion

### 2.8.1. Sediments from pondages have higher methylation potential

THg concentrations reported in our study for surface sediments ( $57.8 \pm 46.8$  ng/g; 8-200 (min-max) ng g<sup>-1</sup>) are comparable with background levels found in sediments of hydroelectric reservoirs, lakes, river or uncontaminated site in stream sediment in North America (60 ng/g) (French et al., 1999; Kamman et al., 2005; Mosher et al., 2012). French et al. reported mean values for THg of 39 ng/n in 34 reservoirs in Newfoundland (Canada) and Kamman et al. reported average THg concentration in freshwater surface sediment of 190 ng/g with the greatest values in lakes > reservoirs > rivers. However, values reported in CAUP (Chute-Allard Upstream) and RDC (Rapides-des-coeurs) sectors are higher than THg levels found in streams sediments across Western North America (average data compilation with assigned feature type category; Fleck et al., 2016)., certainly, as a result of a specific system likely influenced by both the presence of pondages and altered forested catchments As an example, the highest values in our sediments, above 100, are typical of contaminated reservoirs such as in China (Meng et al., 2016)

MeHg levels averaging 2.2 ng. g<sup>-1</sup> are consistent with values reported in the literature in uncontaminated streams and lakes sediments (Goulet et al., 2007; Kamman et al., 2005; Ma et al., 2018; Meng et al., 2016). but lower than values reported in recently flooded soils (Rolfhus et al., 2015) except for CAUP-12 with values up to 15 ng/g consistent.

In contrast, the %MeHg (relative to THg) which is generally accepted as an indicator for potential net Hg methylation (Drott et al., 2008) was either higher or comparable to the values reported in the literature. In average, MeHg accounted for less than 2% of THg in our sediment, which is consistent with ranges of values for stream sediments (Fleck et al., 2016; Mikac et al., 1999). However, the higher MeHg proportions, above 3%, encountered in the flooded sites in CAUP and RDC sectors are values considered as elevated methylation efficiency (Fleck et al., 2016). Thus, overall, the sediments of the St. Maurice River are characteristics of uncontaminated sites (without discharge point from industry) with relatively low THg and MeHg concentrations (while contaminated sites can reach over 1 000 ng/g-dw (Avramescu et al., 2011; Domagalski,

2001; Hintelmann & Wilken, 1995)). However, despite values comparable to background levels, %MeHg are elevated in CAUP and RDC sectors, but not in RDC-REF (flooded site which is not impacted by logging) which is likely an indication that potential net Hg methylation is promoted in the sites located in the flooding zone of the RoRs which are also impacted by the two major watershed disturbances.

### **2.8.2. Carbon cycling drives Hg accumulation in pondages**

The higher levels of THg, MeHg and OM in the sites of CAUP and RDC sectors highlight that there was no cumulative increase over the whole river stretch, but rather suggests that these have been trapped in the pondages. In addition, OM is likely partly a result of the watershed disturbances, namely forest fire and logging, which favored the flux of Hg and OM from the drainage basin to the river system and may thus account partially for the accumulation in the pondages. This interpretation is supported by several clues.

Firstly, the sites impacted by forest fire and logging in the sector of CAUP and RDC respectively were those harboring the highest THg and OM proportions. In addition, the positive correlations highlighted in our study of THg and MeHg as a function of OM proportions (**Figure 2.2-A, B**) underline the role of OM as a driver for the transport of Hg from terrestrial watershed to the freshwater ecosystems. The coupling between Hg and dissolved organic carbon and OM in freshwater ecosystems has been largely studied (Meng et al., 2016; Ravichandran, 2004b; Teisserenc et al., 2011). This coupling varies with the geographic location and anthropogenic influence (Lavoie et al., 2019). In contrast, the coupling between %MeHg and OM proportions was weaker in our data (See **FIG.2.2-C**) suggesting that not all OM was available for bacterial processing; it is likely that variables that integrate OM sources and quality could be better correlated to %MeHg i.e Hg methylation.

Secondly, we used the C/N ratio as an indicator of whether the OM results from autochthonous or allochthonous processing (Bravo et al., 2017; Drott et al., 2007; Kaushal & Binford, 1999). The C/N ratio is also a proxy for its lability which directly influences Hg methylation (M. Kim et al., 2011). The strong correlation between the percentage of MeHg and the C/N ratio, both in surface sediments (**Fig. 2.3**) and along core profiles (**Fig. S2**), implies that higher methylation potential was found in the pondages where sediments were more influenced by

allochthonous inputs (Drott et al., 2007; Tjerngren et al., 2012b). Specifically, the surface sediment in CAUP-06, CAUP-03 and RDC-14 harbored the highest C/N ratio and %MeHg. It is likely that in this river system, the main source of labile OM available for Hg methylation in sediments comes from the watershed inputs rather than from autochthonous production. This contrast with studies conducted in lakes where autochthonous OM was shown to be the main driver of Hg methylation (Bravo et al., 2017) and could be explained by the “fresh” carbon bring by the recent perturbations and thus high bacteria activity. In addition, in lotic freshwater ecosystems which are highly connected to terrestrial landscape, labile OM could be dominated by terrigenous sources (Lapierre & del Giorgio, 2014).

Thirdly, the RDC-REF which is a site located in the flooded zone but outside the zone of the watershed disturbances has weaker THg, MeHg and OM levels suggesting that this is the interaction between pondages and the concomitant presence of the perturbations that is responsible for higher Hg and OM levels. In addition, compared to high values typically reported for these systems (St. Louis et al., 1994; Tjerngren et al., 2012b), the two sites located in the recently constructed wetlands (CC-3 and CC-4), harboured the lowest OM content and THg concentrations (**Fig. 2.1A, B, C**). Since soils were excavated to construct these channels, the top organic layers of soils were suppressed, likely removing most of the associated inorganic Hg. This may explain the relatively low MeHg concentrations and %MeHg found in the sediments of these constructed wetland.

In summary, here we show that the two newest RoRs constructed on the St. Maurice River might trap sediments and carbon (C) in the upstream pondages, which are characterized by reduced water velocity and low depth. The accumulation of OM inputs and nutrients into those pondages likely fuels heterotrophic microbial activity and promote anoxia conducive to higher Hg methylation in the sediments. Thus, the MeHg found in sediments is likely the results of the accumulation of THg in the pondages and the concomitant effect of forest fire and logging that enhanced mobilization of OM, Hg and MeHg from the soils, but also by the stimulation of the methylating prokaryotic communities that consume new and available electron donors from the logging residues and the OM from the soils washed out (Skjellberg et al., 2009).

### 2.8.3. Abundance and diversity of the Hg methylating prokaryotic community

Prokaryotic communities are essential in aquatic ecosystems through their contribution to biogeochemical processes. In the previous parts, we highlighted the link between Hg cycle and C cycle through the methylation of mercury and the use of OM. Metagenomic approaches are useful to understand how metabolism and interactions of prokaryotic organisms shape microbial community dynamics and ecosystem-scale biogeochemical transformations. We observed a broad diversity of the *hgcA*-harboring community (*hgcA* +) in the sediments along a disturbed river section characterized by a gradient in Hg levels (**Table S3** and **Fig. 2.4**). Depth profiles highlight an increase *hgcA* gene abundance with depth in general but not across all sites. Given the predominance of anaerobic metabolism in Hg methylation, higher *hgcA* abundance were found in deeper sediments where higher MeHg proportions occurred. However, a study also highlighted an overall higher gene activity in surface layer of lake sediments where MeHg concentrations were also highest (Bravo et al., 2016). In contrast, we found the *hgcA* gene at the same abundance at surface and depth in the constructed wetlands that could be attributed to the hypoxic conditions prevailing in the water. The absence of correlation between *hgcA* gene abundance and Hg variables found in our study is concordant with previous studies in the literature focusing on a broad range of compartment: water, sediment and soils (Bae et al., 2014; Bravo et al., 2016; Christensen et al., 2019; Goñi-Urriza et al., 2015; Schaefer et al., 2014) even if a strong correlation has already been shown (Liu et al., 2014). Predicting MeHg production from *hgcA* gene abundance is challenging in part because the presence of a gene does not ensure a functional protein but rather the genomic potential for Hg methylation (Christensen et al., 2019). In addition, in our study, *hgcA* gene abundance is likely not linked to Hg exposure but rather to the quality of OM as stated by C/N ratio, which represent the availability of labile OM and electron donors, able to stimulate Hg-methylating prokaryotic communities (**Fig. 2.3**).

The sites distributed across the river section have different geochemical characteristics and different OM proportion which are either predominantly from terrigenous or internal sources (as implied by C/N ratios) (**Table S1**). These factors may influence the bioavailability of Hg and thus the ability for methylating microbial communities to perform Hg methylation (Bravo et al., 2017).



The *hgcA* sequences identified in the sediments were taxonomically diverse (**Table S3**). We did not observe a significant change in the relative abundance of *hgcA*-harboring classes across sites and depths along the river section despite changing conditions (**Fig. 2.4B** and **Fig. S5**). However, we observed a slight variation for Hg methylating gene abundance and other functional genes (**Fig. S4**) and Hg-methylating community composition (**Fig. 2.4B**) over depth (top and bottom) across all sites, that seems to suggest that the geochemical conditions prevailing in the upper layer and in the bottom, such as redox potential and sulfate concentrations, which were not measured but assumed, may partially account for the differences observed. Most of the *hgcA* sequences were Hg methylators within Deltaproteobacteria, Bacteroidetes, and methanogens Methanomicrobia (Gilmour et al., 2013; McDaniel et al., 2020; Podar et al., 2015). In the literature, almost all *hgcA* + methanogens have been identified in Methanomicrobia class to date (Bae et al., 2014; Gilmour et al., 2018). Our results showed that *hgcA* + sequences associated with Syntrophia, Bacteroidia and Methanomicrobia were dominant in the metagenomes (**Fig. 2.4A**). More particularly, we observed higher proportions of putative *hgcA* + sulfate-reducing bacteria (SRB), fermenters and methanogens archaea (**Fig. 2.4A**).

#### **2.8.4. Major players in Hg methylation of the surface sediment in the St. Maurice River**

The importance of methanogens in Hg methylation in natural environments is more and more recognized (Gilmour et al., 2018) and is concordant with recent studies in paddy soils where Deltaproteobacteria, Chloroflexi, Firmicutes and Methanomicrobia were dominant (Bae et al., 2014). A recent study on the widespread distribution of *hgcA* gene among the tree of life in various environments also revealed that Syntrophobacterales are the dominant order among Deltaproteobacteria (McDaniel et al., 2020). The order of Syntrophobacterales is known to contain sulfate-reducing Hg methylators and also as a major contributor for the interaction between non-Hg methylating syntroph and Hg-methylating SRB and methanogens (Bravo et al., 2018b). Also, a recent study has found new *hgcA* amplicons and clones closely related to Bacteroidetes prevalent in both tidal marsh and freshwater sediments (Gionfriddo et al., 2020). Thus, the dominance of

methanogens and sulfate reducers for *hgcA* containing organism's diversity in the St. Maurice River seems to be concordant with the literature on freshwater sediments.

The positive relationship between *mcrA* gene abundance and *hgcA* abundance (total community) and *hgcA* abundance assigned to Methanomicrobia (methanogens) indicates that the abundance of the total community carrying the *hgcA* gene co-varied with the gene involved in methanogenesis and that among the *hgcA*-harbouring, methanogens, and more particularly the class Methanomicrobia, may contribute the most to Hg methylation in the studied sediments (**Fig. 2.5**). It highlights the importance of methanogens and more particularly the Methanomicrobia class in Hg methylation in the sediments of this system as it has already been shown in some systems such as paddy soils and boreal lake sediments (Bravo et al., 2018b; Vishnivetskaya et al., 2018). Further transcriptomics studies would be recommended to evaluate *hgcA* transcript levels in methylating taxa and to reveal possible correlations between *hgcA* gene expression and MeHg production and to provide further evidence for a dominant role of methanogens in Hg methylation in the sediments.

Interestingly, despite the high abundance of *hgcA* + putative sulfate reducers among the identified Hg methylators (mostly associated with Syntrophia) and a total SRB population (based on marker gene *dsrB*) relatively high in our data, we found no correlation between *dsrB* gene abundance and *hgcA* gene abundance. The lack of correlation between *dsrB* and *hgcA* abundance is an indication that *hgcA*-harboring Syntrophia, which were the most abundant microbial taxa assigned to putative sulfate –reducers, may be rare among the total community of SRB. The larger part of SRB may not contain the *hgcA* gene and thus not be able to methylate Hg represent only a small fraction of all SRB present in these sediments.

In summary, methanogens archaea appear to be the primary Hg methylators in the sediments of our systems. It is known that SRB and methanogens can act in syntrophy (McInerney & Bryant, 1981; Pak & Bartha, 1998) and that representative groups can methylate Hg in each of these metabolic guilds. The association of methanogens with Syntrophobacter spp. is a commonly observed syntrophy in freshwater ecosystems (McInerney et al., 2009; Yu et al., 2018). We propose that methanogens and SRB may live in syntrophy in the sediments due to metabolic interdependence with the interspecies of formate, H<sub>2</sub> and acetate providing carbon and electrons for both species. These intermediate products can be bringing through the fermentative activity of Bacteroidia, the third majors groups identified in our metagenomes. Indeed, non Hg methylating strains able to degrade OM such as the Bacteroidia plays a key role in the hydrolysis and

decomposition of cellulosic organic matter and produce hydrogen, a major end-product of fermentation likely released into the environment and used by methanogenic archaea (Briée et al., 2007; Hatamoto et al., 2014). Anaerobic syntrophy which implies a consortium of interacting syntroph partners allows the complete mineralization of OM and is likely crucial to promote Hg methylation in the sediments of the St. Maurice River.

## 2.9. Conclusion

At the watershed scale, the RoRs created pondages which led to the disruption of Hg and OM transport and their accumulation. The higher OM, MeHg, THg concentrations and %MeHg observed in the pondages upstream RoRs highlight their ability to act as retention pool for Hg and OM potentially leading to higher Hg methylation. These OM inputs are presumably allochthonous as indicated by the high C/N ratio. In addition, the correlation of C/N ratio with higher %MeHg in sediments suggests that OM coming from the watershed provided labile energy source for the Hg methylating prokaryotic community. The *hgcA*-harboring bacterial community was dominated by methanogens, sulfate reducers and fermenters that are likely acting in syntrophy. Overall, this study highlights for the first time that the construction of RoRs is altering Hg cycle in sediments and that this phenomenon is likely exacerbated by the co-occurrence of local watershed disturbances. Indeed, despite the difficulty to tease apart the effect of the RoR vs perturbation, our results suggest that either fire without damming or damming without fire or logging would not lead to the observed increase in Hg and OM in the sediments of the St. Maurice River. The MeHg created in these sediments can then be transferred to upper trophic organisms such as macroinvertebrates, and ultimately in fish consumed by local communities.

Finally, in the current context of growing energy demand worldwide and climate change, the hydroelectric sector is in expansion. Issues relative to small hydropower, such as RoRs must be seriously considered. We recommend monitoring Hg concentrations in biota, sediments and water before and after the construction of small hydropower in order to better address this potential environmental footprint. Lastly, the biogeochemical interactions between RoR construction and local watershed disturbances must be considered, particularly since RoR are usually built on medium-size rivers where allochthonous inputs of OM may be significant.

## 2.10. Acknowledgments

We thank all the team members for help on the field. We are grateful to the Attikamekw community of Wemotaci for hosting us and let us sample on their territory. Thanks to Moritz Buck and Andrea Bravo for sharing the Profile HMM targeting *hgcA* protein sequences. This project would have not been such a success without the help of Dominic Bélanger and the GRIL (Groupe de Recherche Interuniversitaire en Limnologie). We are grateful to Dolors Planas for her feedbacks that helped improved the project. The funds for this study were provided by an NSERC Collaborative Research and Development grant with Hydro-Québec to MA and DW, the Canada Research Chair program (MA and DW) and the Ecolac FONCER-NSERC scholarship program (LMF).

# CHAPITRE 3 : Conclusions et Perspectives

« Notre crise planétaire, qui est à la fois environnementale et sociale, locale et mondiale, est une conséquence du projet d'expansion illimitée, du désir de possession et de contrôle de la nature.

C'est pourtant avec encore plus de recherche scientifique et plus d'innovations techniques accroissant l'emprise sur la nature que les sociétés capitalistes croient pouvoir régler les problèmes qu'elles ont créés et qu'elles continuent d'aggraver. Or, à l'exception de quelques penseurs et de groupes militants marginalisés par la culture de masse et les médias, personne ne remet *rationnellement* en question cette quête de puissance. »

**Manifeste des Premiers Peuples Par le Collectif Ishpitenimatau Tshikauinu Assi-** Préceptes d'une résurgence. Article tiré du n° 321. Premiers peuples : cartographie d'une libération. Automne 2018 P. 39–45

### 3.1. Retour sur les objectifs

L'objectif général de ce projet de maîtrise était d'étudier les différents facteurs clés qui auraient pu agir individuellement ou conjointement dans l'augmentation des concentrations en Hg retrouvées dans la chair des poissons piscivores d'une rivière soumise à la construction récente de barrages au fil de l'eau et à trois perturbations concomitantes du bassin versant. Nous nous sommes attardés sur le compartiment sédimentaire de ces différents sites comme des lieux habituels de méthylation du Hg et porte d'entrée pour la bioaccumulation du MeHg et sa bioamplification dans la chaîne trophique. Il est connu que les perturbations du paysage telles que les feux de forêt et la coupe de bois contribuent à l'augmentation de MeHg dans les réseaux trophiques (Desrosiers et al., 2006; Garcia & Carignan, 2000, 2005; Kelly et al., 2006). De même, l'enneigement des terres suite à la construction de barrages à réservoirs est propice à une augmentation de la concentration en MeHg puis à sa bioaccumulation (St.Louis et al., 2004; Willacker et al., 2016) et à la perte de milieux humides naturels, lieux clés pour la méthylation (Schaefer et al., 2014; St. Louis et al., 1994; Tjerngren et al., 2012b). Toutefois, très peu d'études se sont attardées à l'impact des barrages au fil de l'eau sur le cycle du mercure sous prétexte qu'ils sont acceptés de manière générale comme une alternative « propre » aux barrages à réservoirs et créent peu de surfaces inondées (Abbasi & Abbasi, 2011; Anderson et al., 2015). Cette étude a donc été conduite dans un système naturel récemment harnaché par deux barrages au fil de l'eau dont le bassin versant a subi un feu de forêt intense ainsi qu'une activité de coupe de bois bien implantée dans la région boréale. La perte de milieux humides liés à l'enneigement des terres a été compensée par la construction de milieux humides artificiels (aussi appelés canaux aménagés) qui servent d'habitat et de lieux de reproduction pour les poissons de la rivière, dont les conditions sont habituellement propices à la méthylation du mercure (Hermoso et al., 2019; Schaefer et al., 2014; St. Louis et al., 1994). Le système lotique à l'étude est donc soumis à de multiples perturbations concomitantes dont chacune pourrait être à l'origine, individuellement ou en consortium, de l'augmentation des concentrations en Hg dans la chair des poissons. Afin d'élaborer une meilleure compréhension du système et des variables clés qui ont agi ici, les résultats de cette étude qui sont présentés dans le chapitre 2 et qui répondent aux sous-objectifs mentionnés dans l'introduction de ce mémoire au chapitre 1 vont être résumés ici.

Le premier sous-objectif consistait à observer la distribution des formes de Hg (HgT, MeHg et %MeHg) le long du gradient géographique en fonction de la localisation des sites par rapport aux barrages au fil de l'eau et aux différentes perturbations. Cela dans le but de comprendre les variables environnementales et les conditions du bassin versant qui peuvent influencer la mobilisation et la transformation du mercure dans les sédiments de l'amont vers l'aval. Nous avons pu observer que les sédiments des sites des secteurs inondés par l'installation des deux barrages au fil de l'eau (CAUP et RDC) étaient ceux ayant les concentrations en HgT, MeHg et % MeHg les plus élevés (**Figure 2.1.ABD**). Ainsi, aucune accumulation de Hg dans l'ensemble du tronçon de rivière n'a été observée mais plutôt une accumulation ponctuelle dans les bassins de rétention créés par les barrages au fil de l'eau. Les sédiments des sites affectés par le feu de forêt et la coupe de bois sont également associés avec des concentrations élevées en HgT, MeHg, % MeHg mais également en matière organique (MO). En contraste, les sédiments prélevés dans les milieux humides artificiels, eux, ne présentaient pas de concentration en HgT, MeHg ou %MeHg élevée ce qui suggère que les sédiments des milieux humides nouvellement construits ne constituent pas un site de prédilection pour la méthylation du mercure contrairement à ce que la littérature suggère. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que la construction de ces milieux a nécessité l'excavation des sols et du mercure potentiellement lié à la MO de ces sols privant ainsi de substrat primaire pour la méthylation du mercure. Bien qu'on observe cette accumulation de Hg dans les bassins de rétention, les niveaux observés restent dans la gamme de concentrations retrouvée dans des sédiments de rivières non contaminées et/ou harnachées (Goulet et al., 2007; Ma et al., 2018; Meng et al., 2016). En revanche, les potentiels de méthylation sont élevés dans certains sites des bassins de rétention (>5%). A partir de ce constat, notre hypothèse était que l'apport de matière organique en provenance des bassins versants a été augmenté dû à l'érosion et au ruissellement accru suite au feu de forêt et à la coupe de bois. Cette matière organique terrigène aurait donc pu servir de substrat pour les communautés procaryotiques présentes dans les sédiments et plus particulièrement pour les communautés méthylatrices.

Le deuxième sous-objectif consistait à évaluer le rôle de la MO dans la dynamique de transport et de transformation du Hg le long du gradient géographique. Pour cela nous avons utilisé la méthode de la perte au feu pour évaluer la quantité de matière organique (Dean, 1974) et l'analyse en carbone et azote élémentaire a permis de calculer le ratio C/N utilisé comme indicateur à la fois de la provenance (allochtone ou autochtone) et aussi de la labilité de la MO (Kaushal &



Binford, 1999; Perdue & Koprivnjak, 2007). Le lien entre la MO et le Hg étant bien démontré dans la littérature, nous souhaitons vérifier si dans le cadre de la construction de barrage au fil de l'eau, cette relation demeurerait une variable clé. En observant les sites ayant les teneurs les plus élevées en Hg, nous observons effectivement des concentrations plus élevées en MO (**Figure 2.1C**). La régression linéaire réalisée entre le HgT et la MO montre une corrélation positive entre ces deux variables à l'échelle du gradient géographique et suggère donc encore une fois le rôle de la matière organique dans le transport de Hg des bassins versants vers les systèmes aquatiques (**Figure 2.2A**). Une relation positive entre le MeHg et la MO a également été mise en évidence (**Figure 2.2B**). Le MeHg trouvé dans les sédiments est donc probablement le résultat de l'effet concomitant des perturbations du paysage (feu de forêt et coupe de bois) qui ont favorisé la mobilisation du Hg et du MeHg présents dans les sols, mais aussi le transport de MO allochtone possiblement labile pour les communautés méthyliques (Skylberg et al., 2009). Par contre, une relation plus faible a été retrouvée entre le %MeHg et la proportion de MO ce qui nous a conduits à explorer à l'échelle des carottes de sédiments, les profils de ratio C/N (**Figure 2.2C et 2.3**). Ici, nous nous trouvons dans un système lotique dont la connectivité avec le milieu terrestre est élevée entraînant une dominance de MO d'origine terrestre dans ces systèmes (Lapierre & del Giorgio, 2014). L'analyse du ratio C/N confirme un ratio plus élevé dans les sites inondés et on observe une forte corrélation positive retrouvée entre le %MeHg et le ratio C/N qui explique plus de 87% de la variation du potentiel de méthylation. Cela indique que la matière organique majoritairement allochtone, c'est-à-dire de source terrestre, domine dans ces sites et constitue de toute évidence une source labile de MO pour les communautés méthyliques ce qui entraînerait donc des %MeHg plus élevés dans les sites composés majoritairement de MO terrestre.

Enfin, le troisième sous-objectif consistait d'une part à quantifier la présence du gène *hgcA* impliqué dans la méthylation du Hg puis de faire le lien avec les variables environnementales clés : la MO, HgT, MeHg et %MeHg, et d'autre part à explorer la composition de la communauté méthylique. Le gène *hgcA* a été identifié dans tous les sites d'échantillonnages et à toutes les profondeurs (0-1 ; 2-5cm ; 6-10cm). Comme on pouvait s'y attendre, le gène *hgcA* est plus abondant en profondeur (2-5 et 6-10 cm) où les conditions anaérobies prévalent, sauf dans le site des milieux humides artificiels où l'hypoxie intervient hypothétiquement plus proche de la surface. Cependant, il est à noter qu'aucun lien entre l'abondance du gène *hgcA* et la quantité de THg et de MeHg n'a pu être mise en évidence. De même qu'aucun lien entre l'abondance du gène *hgcA* et la

méthylation du mercure (%MeHg). Comme développé dans l'introduction de ce mémoire, l'absence de corrélation est très souvent reportée dans la littérature. L'une des raisons est qu'il ne semble y avoir aucun avantage à posséder le gène (fonction native évolutive du cluster *hgcAB* toujours méconnu), donc la présence ou non de MeHg ne semble pas conditionner la transcription active du gène *hgcAB* (Bravo et al., 2016; Goñi-Urriza et al., 2015). Par la suite, l'assignation taxonomique des séquences identifiées *hgcA* a permis de mettre en évidence une abondance prédominante de Méthanomicrobia (16.05%) et Syntrophia (13.39%) (**Figure 2.4A**). Ces deux classes contiennent des méthylateurs connus dont le métabolisme implique la méthanogenèse et la sulfato-réduction. Nous avons donc par la suite, émis l'hypothèse que les méthanogènes représenteraient une grande proportion de la communauté méthylatrice dans ce système. La corrélation de l'abondance du gène *mcrA* (gène marqueur impliqué dans la méthanogenèse) avec le gène *hgcA* assigné aux méthanogènes et plus particulièrement la classe Methanomicrobia confirme que ceux-ci sont impliqués dans la méthylation du Hg dans ce système lotique perturbé. Par contre l'absence de relation entre l'abondance du gène *dsrB* codant pour la sulfato-réduction et les organismes méthylateurs appartenant à la guilde des sulfato-réducteurs suggère que la classe Syntrophia représenterait seulement une petite portion des sulfato-réducteurs. Les méthanogènes et sulfato-réductrices sont également impliqués dans la minéralisation de la MO en condition anaérobie. Or, les méthanogènes ont besoin de l'association avec des bactéries fermentatrices pour produire les substrats de plus faible poids moléculaire nécessaires au métabolisme méthanogène tels que l'hydrogène ou l'acétate (Laanbroek et al., 1985). Parmi les bactéries fermentatrices capables d'utiliser les sucres et acides aminés, Bacteroides est souvent retrouvé dans les sédiments des écosystèmes aquatiques d'eau douce, les boues d'épuration et les digesteurs (Baker et al., 2015; Briée et al., 2007; Nalven et al., 2020)

Les conclusions générales de cette étude s'appliquant à ce système lotique perturbé par l'installation récente de deux barrages au fil de l'eau et la présence concomitante de perturbations du paysage du bassin versant sont (1) les bassins de rétention formés en amont des barrages sont des lieux propices à l'accumulation de MO dont l'apport semble être accru dû au feu de forêt et l'activité de coupe de bois dans les terres avoisinantes (2) cette MO terrigène semble constituer une source labile de MO à en juger par la relation positive entre le % MeHg, proxy pour le potentiel de méthylation et le ratio C/N (3) les méthanogènes et les sulfato-réducteurs constituent probablement un groupe de méthylateurs importants dans ces sédiments. L'installation de tels

barrages devrait donc être évaluée en intégrant le paysage dans son ensemble. Cependant, des données supplémentaires auraient pu être collectées pour appuyer plus fortement certaines des hypothèses et conclusions que nous avançons ici. L'ensemble de ces améliorations vont être développées dans la sous-partie suivante (3.2). Toutefois, nous sommes confiants dans les relations mises en évidence dans notre étude et nous jugeons que le gradient spatial apporte une robustesse à notre étude, de même que l'intégration et l'utilisation d'analyses multidisciplinaires telles que la biogéochimie et la métagénomique. La contribution à la littérature, les points positifs et les perspectives d'études seront également développés dans la partie suivante (3.2).

### **3.2. Contribution, points forts/faibles et perspectives de cette étude**

Depuis la dernière décennie, plusieurs études sur les barrages au fil de l'eau ont vu le jour et mettent en évidence des impacts environnementaux tels que la modification des régimes d'écoulement, la perte de connectivité de l'habitat et les effets cumulatifs de multiples installations (Abbasi & Abbasi, 2011; Anderson et al., 2015). Cependant, l'ampleur de ces impacts semble être liée également au contexte du paysage dans lequel ils se trouvent. En effet, l'une des différences majeures entre les barrages au fil de l'eau et les barrages à réservoirs est leur position dans le bassin versant. Les barrages au fil de l'eau vont souvent se trouver sur de plus petites rivières qui vont être importantes pour maintenir la connectivité hydrologique, abriter la biodiversité et soutenir l'intégrité de l'écosystème à l'échelle régionale. L'installation de tels ouvrages dans les régions boréales du Canada notamment, est souvent associée avec des conflits sociaux pour les communautés autochtones vivant très proches de ces rivières et s'alimentant de la faune ichthyenne qui s'y trouve. Ainsi, bien que cette étude ait été conduite dans le cadre des sciences appliquées dans le but de comprendre un système soumis à l'installation de barrages au fil de l'eau et la présence de perturbations du paysage dont la présence conjointe aurait pu potentiellement influencer le cycle du Hg, la dimension sociale est importante à considérer. Cette étude devrait contribuer à avoir une portée informative et outiller de manière plus efficace les décideurs lors de l'installation de tels ouvrages sur les rivières. Cela permettrait de mieux protéger les populations avoisinantes qui sont directement touchées par l'accumulation de Hg dans la chair des poissons. Cette étude complète donc une portion de la littérature encore très rare sur l'influence des barrages au fil de l'eau sur le cycle du Hg. La rivière St. Maurice, rivière moyenne situé dans un paysage

boréal soumis à l'anthropisation constitue un bon modèle d'étude dont les conclusions pourront être transférables à d'autres systèmes similaires.

Cette étude s'inscrit dans un projet de plus grande envergure qui permettra de mieux cerner les défis liés à l'installation de barrages au fil de l'eau, notamment dans les paysages boréaux, écosystème en plein changement dû au réchauffement climatique et aux pressions anthropiques. Les écosystèmes fluviaux sont primordiaux dans les transferts de matière et sont des vecteurs pour le transport du mercure des bassins versants jusqu'aux milieux marins. Un des volets de ce projet s'attache justement à estimer le flux côtier d'Hg en provenance des rivières harnachées ou non. Dans ce mémoire, nous soulignons le rôle du secteur hydroélectrique et plus particulièrement les barrages au fil de l'eau comme transformateur de Hg et la présence simultanée de perturbations du paysage comme mobilisateur de Hg.

Plusieurs points forts peuvent être mis en évidence dans cette étude, notamment la présence d'un gradient géographique prenant en compte le paysage et un effort de répliquabilité des échantillons dans le cadre d'une étude de terrain où le compromis entre faisabilité (temps, budget) et qualité est souvent une contrainte aux nombres de répliques. Bien entendu, les répliques auraient pu être plus nombreuses afin de prendre en compte l'hétérogénéité spatiale des sédiments et la variabilité introduite pendant l'échantillonnage et l'analyse. Les résultats de cette étude sont transférables aux autres barrages au fil de l'eau qui seront construits en milieu perturbé.

Comme toutes études, certains points de la méthodologie ou de la mise en place du projet auraient pu être améliorés afin d'apporter davantage de robustesse aux résultats et conclusions de l'étude. Notamment, l'un des points majeurs aurait été d'insérer une dimension temporelle à l'étude en ayant des échantillons de sédiments, d'eau, et de périphyton antérieur à la construction, contemporain et postérieur à la construction. Cela permettrait d'isoler les effets de chaque perturbation affectant le bassin versant ou de celles inhérentes à la construction même des barrages. L'utilisation de marqueurs spécifiques tels que des marqueurs de lignine aurait pu être explorée dans les sédiments (Teisserenc et al., 2011).

Également, afin d'appuyer plus fortement certaines des hypothèses et conclusions tirées de cette étude, nous suggérons que les futures études sur l'impact des barrages au fil de l'eau concernant la méthylation du Hg incluent d'autres facteurs environnementaux tels que la mesure des potentiels d'oxydoréduction dans les sédiments (Lee et al., 2006; Vorenhout et al., 2011) ou la

prise en compte de la qualité de la MO via sa caractérisation en groupes fonctionnels (humique/terrestre, protéinique/algal) (Bravo et al., 2017; Bravo et al., 2018a). Ceci permettrait de confirmer l'hypothèse de la labilité de la matière organique allochtone dans ce système et de lier la présence de communautés bactériennes avec les variations de conditions d'oxydoréduction. Aussi, pour apporter plus de précision, des outils tels que l'utilisation d'isotopes stables du Hg pour tracer les taux de méthylation et de déméthylation *in situ* ou la transcriptomique pour obtenir de l'information sur les communautés méthylatrices fonctionnelles à chaque profondeur et à chaque site, auraient pu être utilisés. De plus, étant donné l'importance de la connectivité entre le milieu terrestre et aquatique dans les systèmes fluviaux et au vu des conclusions tirées sur le transport de Hg depuis les bassins versants, plusieurs mesures liées à la géomorphologie du bassin versant auraient été utiles. Notamment, il aurait été pertinent d'inclure une mesure des taux de sédimentation ainsi qu'une mesure de l'angle de la pente des berges cernant les différents sites afin de corréliser une érosion accrue avec la présence du feu de forêt ou de la coupe de bois dans le bassin versant.

Mieux prévenir et gérer les risques liés à l'installation des barrages au fil de l'eau est essentiel dans un contexte de changements climatiques pour la préservation de la qualité de l'eau, de la biodiversité et la santé publique. De nombreux barrages au fil de l'eau sont planifiés ou en cours de construction dans le monde (Couto & Olden, 2018), et représentent forcément une rupture dans l'intégrité d'un cours d'eau, il est donc essentiel de mieux comprendre leurs impacts environnementaux. Bien que cette étude s'inscrive dans le champ des sciences appliquées, il ne faut pas oublier que ces barrages sont souvent source de conflits avec les communautés vivants et dépendant directement des systèmes aquatiques perturbés par l'installation de telle barrage (Jiménez et al., 2015). Notamment, les conflits avec les communautés autochtones au Canada et aux Etats-Unis doivent être pris en compte dans les impacts globaux lié à ces barrages au fil de l'eau et pourraient alimenter des études dans le domaine des sciences sociales. En plus cette étude s'intéresse particulièrement au Hg, un contaminant global très toxique pour l'être humain dont l'exposition principale se fait via l'ingestion de poissons contaminés. Evaluer l'impact des barrages au fil de l'eau sur le cycle du Hg est donc l'un des aspects prioritaires qui devraient être considérés pour mieux comprendre les conséquences écologiques, mais aussi sociologiques et sanitaires de ces barrages. Nous suggérons que les futures études sur l'impact des barrages au fil de l'eau sur la méthylation du Hg incluent une étude comparative des teneurs en Hg et en MO avant la mise en

place des barrages, pendant la construction et postérieur à la construction et que les études prennent en compte les données disponibles sur l'ensemble du bassin versant (pente, taux de sédimentation, érosion des berges).

# Références bibliographiques

- Abbasi, T., & Abbasi, S. A. (2011). Small hydro and the environmental implications of its extensive utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *15*(4), 2134–2143. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.050>
- Abraham, J., Dowling, K., & Florentine, S. (2017). Risk of post-fire metal mobilization into surface water resources: A review. *Science of The Total Environment*, *599–600*, 1740–1755. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.096>
- Abraham, J., Dowling, K., & Florentine, S. (2018). Effects of prescribed fire and post-fire rainfall on mercury mobilization and subsequent contamination assessment in a legacy mine site in Victoria, Australia. *Chemosphere*, *190*, 144–153. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.117>
- Aguiar, F. C., Martins, M. J., Silva, P. C., & Fernandes, M. R. (2016). Riverscapes downstream of hydropower dams: Effects of altered flows and historical land-use change. *Landscape and Urban Planning*, *153*, 83–98.
- Aiken, G. R., Hsu-Kim, H., & Ryan, J. N. (2011). Influence of Dissolved Organic Matter on the Environmental Fate of Metals, Nanoparticles, and Colloids. *Environmental Science & Technology*, *45*(8), 3196–3201. <https://doi.org/10.1021/es103992s>
- 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, D., Moggridge, H., Warren, P., & Shucksmith, J. (2015). The impacts of ‘run-of-river’ hydropower on the physical and ecological condition of rivers. *Water and Environment Journal*, *29*(2), 268–276. <https://doi.org/10.1111/wej.12101>
- Avramescu, M.-L., Yumvihoze, E., Hintelmann, H., Ridal, J., Fortin, D., & R.S. Lean, D. (2011). Biogeochemical factors influencing net mercury methylation in contaminated freshwater sediments from the St. Lawrence River in Cornwall, Ontario, Canada. *Science of The Total Environment*, *409*(5), 968–978. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.11.016>
- Bae, H.-S., Dierberg, F. E., & Ogram, A. (2014). Syntrophs Dominate Sequences Associated with the Mercury Methylation-Related Gene *hgcA* in the Water Conservation Areas of the

- Florida Everglades. *Applied and Environmental Microbiology*, 80(20), 6517–6526.  
<https://doi.org/10.1128/AEM.01666-14>
- Baker, B. J., Lazar, C. S., Teske, A. P., & Dick, G. J. (2015). Genomic resolution of linkages in carbon, nitrogen, and sulfur cycling among widespread estuary sediment bacteria. *Microbiome*, 3(1), 14. <https://doi.org/10.1186/s40168-015-0077-6>
- Bakis, R. (2007). The Current Status and Future Opportunities of Hydroelectricity. *Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy*, 2(3), 259–266.  
<https://doi.org/10.1080/15567240500402958>
- Benoit, J. M., Gilmour, C. C., Mason, R. P., & Heyes, A. (1999). Sulfide Controls on Mercury Speciation and Bioavailability to Methylating Bacteria in Sediment Pore Waters. *Environmental Science & Technology*, 33(6), 951–957. <https://doi.org/10.1021/es9808200>
- Boening, D. W. (2000). *Ecological effects, transport, and fate of mercury: A general review*. 17.
- Bonan, G. B., & Shugart, H. H. (1989). Environmental Factors and Ecological Processes in Boreal Forests. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 20(1), 1–28.  
<https://doi.org/10.1146/annurev.es.20.110189.000245>
- Bonzongo, J.-C. J., Donkor, A. K., Attibayeba, A., & Gao, J. (2016). Linking landscape development intensity within watersheds to methyl-mercury accumulation in river sediments. *Ambio*, 45(2), 196–204.
- Boulanger, Y., Gauthier, S., Gray, D. R., Goff, H. L., Lefort, P., & Morissette, J. (2013). Fire regime zonation under current and future climate over eastern Canada. *Ecological Applications*, 23(4), 904–923. <https://doi.org/10.1890/12-0698.1>
- Branfireun, B. a., Hilbert, D., & Roulet, N. T. (1998). Sinks and sources of methylmercury in a boreal catchment. *Biogeochemistry*, 41(3), 277–291.  
<https://doi.org/10.1023/A:1005964603828>
- Bravo, A. 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.
- Bravo, A. G., Kothawala, D. N., Attermeyer, K., Tessier, E., Bodmer, P., Ledesma, J. L. J., Audet, J., Casas-Ruiz, J. P., Catalán, N., Cauvy-Fraunié, S., Colls, M., Deininger, A., Evtimova, V. V., Fonvielle, J. A., Fuß, T., Gilbert, P., Herrero Ortega, S., Liu, L., Mendoza-Lera, C., ... Amouroux, D. (2018a). 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, A. G., Loizeau, J.-L., Dranguet, P., Makri, S., Björn, E., Ungureanu, V. Gh., Slaveykova, V. I., & Cosio, C. (2016). Persistent Hg contamination and occurrence of Hg-methylating transcript (hgcA) downstream of a chlor-alkali plant in the Olt River (Romania). *Environmental Science and Pollution Research*, 23(11), 10529–10541. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5906-4>
- Bravo, A. G., Peura, S., Buck, M., Ahmed, O., Mateos-Rivera, A., Herrero Ortega, S., Schaefer, J. K., Bouchet, S., Tolu, J., Björn, E., & Bertilsson, S. (2018b). Methanogens and Iron-Reducing Bacteria: The Overlooked Members of Mercury-Methylating Microbial Communities in Boreal Lakes. *Applied and Environmental Microbiology*, 84(23), e01774-18. [/aem/84/23/e01774-18.atom. https://doi.org/10.1128/AEM.01774-18](https://doi.org/10.1128/AEM.01774-18)
- Bravo, A. G., Zopfi, J., Buck, M., Xu, J., Bertilsson, S., Schaefer, J. K., Poté, J., & Cosio, C. (2018c). Geobacteraceae are important members of mercury-methylating microbial communities of sediments impacted by waste water releases. *The ISME Journal*, 12(3), 802–812. <https://doi.org/10.1038/s41396-017-0007-7>
- Briée, C., Moreira, D., & López-García, P. (2007). Archaeal and bacterial community composition of sediment and plankton from a suboxic freshwater pond. *Research in Microbiology*, 158(3), 213–227. <https://doi.org/10.1016/j.resmic.2006.12.012>
- Buchfink, B., Xie, C., & Huson, D. H. (2015). Fast and sensitive protein alignment using DIAMOND. *Nature Methods*, 12(1), 59.
- Burke, M. P., Hogue, T. S., Ferreira, M., Mendez, C. B., Navarro, B., Lopez, S., & Jay, J. A. (2010). The Effect of Wildfire on Soil Mercury Concentrations in Southern California Watersheds. *Water, Air, & Soil Pollution*, 212(1), 369–385. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0351-y>
- Caldwell, C. A., Canavan, C. M., & Bloom, N. S. (2000). Potential effects of forest fire and storm flow on total mercury and methylmercury in sediments of an arid-lands reservoir. *Science of the Total Environment*, 260(1–3), 125–133.
- Carignan, R., & Steedman, R. J. (2000). *Impacts of major watershed perturbations on aquatic ecosystems*. 57, 4.
- Castro, H. F., Williams, N. H., & Ogram, A. (2000). Phylogeny of sulfate-reducing bacteria. *FEMS Microbiology Ecology*, 31(1), 1–9. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2000.tb00665.x>

- Cebalho, E. C., Díez, S., dos Santos Filho, M., Muniz, C. C., Lázaro, W., Malm, O., & Ignácio, A. R. A. (2017). Effects of small hydropower plants on mercury concentrations in fish. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(28), 22709–22716. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9747-1>
- 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>
- Cesário, R., Hintelmann, H., Mendes, R., Eckey, K., Dimock, B., Araújo, B., Mota, A. M., & Canário, J. (2017). Evaluation of mercury methylation and methylmercury demethylation rates in vegetated and non-vegetated saltmarsh sediments from two Portuguese estuaries. *Environmental Pollution*, 226, 297–307. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.03.075>
- Chasar, L. C., Scudder, B. C., Stewart, A. R., Bell, A. H., & Aiken, G. R. (2009). Mercury Cycling in Stream Ecosystems. 3. Trophic Dynamics and Methylmercury Bioaccumulation. *Environmental Science & Technology*, 43(8), 2733–2739. <https://doi.org/10.1021/es8027567>
- Chen, C. Y., Driscoll, C. T., Eagles-Smith, C. A., Eckley, C. S., Gay, D. A., Hsu-Kim, H., Keane, S. E., Kirk, J. L., Mason, R. P., Obrist, D., Selin, H., Selin, N. E., & Thompson, M. R. (2018). A Critical Time for Mercury Science to Inform Global Policy. *Environmental Science & Technology*, 52(17), 9556–9561. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02286>
- Chiasson-Gould, S. A., Blais, J. M., & Poulain, A. J. (2014). Dissolved Organic Matter Kinetically Controls Mercury Bioavailability to Bacteria. *Environmental Science & Technology*, 48(6), 3153–3161. <https://doi.org/10.1021/es4038484>
- Christensen, G. A., Gionfriddo, C. M., King, A. J., Moberly, J. G., Miller, C. L., Somenahally, A. C., Callister, S. J., Brewer, H., Podar, M., Brown, S. D., Palumbo, A. V., Brandt, C. C., Wymore, A. M., Brooks, S. C., Hwang, C., Fields, M. W., Wall, J. D., Gilmour, C. C., & Elias, D. A. (2019a). Determining the Reliability of Measuring Mercury Cycling Gene Abundance with Correlations with Mercury and Methylmercury Concentrations. *Environmental Science & Technology*, 53(15), 8649–8663. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06389>
- Christensen, G. A., Somenahally, A. C., Moberly, J. G., Miller, C. M., King, A. J., Gilmour, C. C., Brown, S. D., Podar, M., Brandt, C. C., Brooks, S. C., Palumbo, A. V., Wall, J. D., & Elias,

- D. A. (2017). Carbon Amendments Alter Microbial Community Structure and Net Mercury Methylation Potential in Sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 84(3), e01049-17, /aem/84/3/e01049-17.atom. <https://doi.org/10.1128/AEM.01049-17>
- CIRAIG. (2014). *Technical report—Comparing power generation options and electricity mixes*. 94.
- 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.
- Couto, T. B., & Olden, J. D. (2018). Global proliferation of small hydropower plants – science and policy. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 16(2), 91–100. <https://doi.org/10.1002/fee.1746>
- Dean, W. E. (1974). Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition; comparison with other methods. *Journal of Sedimentary Research*, 44(1), 242–248. <https://doi.org/10.1306/74D729D2-2B21-11D7-8648000102C1865D>
- Deemer, B. R., Harrison, J. A., Li, S., Beaulieu, J. J., DelSontro, T., Barros, N., Bezerra-Neto, J. F., Powers, S. M., dos Santos, M. A., & Vonk, J. A. (2016). Greenhouse Gas Emissions from Reservoir Water Surfaces: A New Global Synthesis. *BioScience*, 66(11), 949–964. <https://doi.org/10.1093/biosci/biw117>
- Desrosiers, M., Planas, D., & Mucci, A. (2006). Short-term responses to watershed logging on biomass mercury and methylmercury accumulation by periphyton in boreal lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 63(8), 1734–1745.
- Domagalski, J. (2001). Mercury and methylmercury in water and sediment of the Sacramento River Basin, California. *Applied Geochemistry*, 16(15), 1677–1691. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00068-3](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00068-3)
- Driscoll, C. T., Han, Y.-J., Chen, C. Y., Evers, D. C., Lambert, K. F., Holsen, T. M., Kamman, N. C., & Munson, R. (2007a). Mercury contamination in remote forest and aquatic ecosystems in the northeastern US: Sources, transformations and management options. *Bioscience*, 57(1), 17–28.
- Driscoll, C. T., Han, Y.-J., Chen, C. Y., Evers, D. C., Lambert, K. F., Holsen, T. M., Kamman, N. C., & Munson, R. K. (2007b). Mercury Contamination in Forest and Freshwater

- Ecosystems in the Northeastern United States. *BioScience*, 57(1), 17–28.  
<https://doi.org/10.1641/B570106>
- Driscoll, C. T., Mason, R. P., Chan, H. M., Jacob, D. J., & Pirrone, N. (2013). Mercury as a Global Pollutant: Sources, Pathways, and Effects. *Environmental Science & Technology*, 47(10), 4967–4983. <https://doi.org/10.1021/es305071v>
- Drott, A., Lambertsson, L., Björn, E., & Skyllberg, U. (2007). Importance of dissolved neutral mercury sulfides for methyl mercury production in contaminated sediments. *Environmental Science & Technology*, 41(7), 2270–2276.
- Drott, A., Lambertsson, L., Björn, E., & Skyllberg, U. (2008). Do Potential Methylation Rates Reflect Accumulated Methyl Mercury in Contaminated Sediments? *Environmental Science & Technology*, 42(1), 153–158. <https://doi.org/10.1021/es0715851>
- Du, H., Ma, M., Sun, T., Dai, X., Yang, C., Luo, F., Wang, D., & Igarashi, Y. (2017). Mercury-methylating genes *dsrB* and *hgcA* in soils/sediments of the Three Gorges Reservoir. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(5), 5001–5011. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8213-9>
- Eckley, C. S., Luxton, T. P., McKernan, J. L., Goetz, J., & Goulet, J. (2015). Influence of reservoir water level fluctuations on sediment methylmercury concentrations downstream of the historical Black Butte mercury mine, OR. *Applied Geochemistry*, 61, 284–293. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.06.011>
- Eddy, S. (1992). HMMER user's guide. *Department of Genetics, Washington University School of Medicine*, 2(1), 13.
- Egré, D., & Milewski, J. C. (2002). The diversity of hydropower projects. *Energy Policy*, 30(14), 1225–1230.
- Eklöf, K., Bishop, K., Bertilsson, S., Björn, E., Buck, M., Skyllberg, U., Osman, O. A., Kronberg, R.-M., & Bravo, A. G. (2018). Formation of mercury methylation hotspots as a consequence of forestry operations. *Science of The Total Environment*, 613–614, 1069–1078. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.151>
- Eklöf, K., Schelker, J., Sørensen, R., Meili, M., Laudon, H., von Brömssen, C., & Bishop, K. (2014). Impact of Forestry on Total and Methyl-Mercury in Surface Waters: Distinguishing Effects of Logging and Site Preparation. *Environmental Science & Technology*, 48(9), 4690–4698. <https://doi.org/10.1021/es404879p>

- Ellis, L. E., & Jones, N. E. (2013). Longitudinal trends in regulated rivers: A review and synthesis within the context of the serial discontinuity concept. *Environmental Reviews*, 21(3), 136–148. <https://doi.org/10.1139/er-2012-0064>
- Eriksen, H. H., & Perrez, F. X. (2014). The Minamata Convention: A Comprehensive Response to a Global Problem. *Review of European, Comparative & International Environmental Law*, 23(2), 195–210. <https://doi.org/10.1111/reel.12079>
- Fantin-Cruz, I., Pedrollo, O., Girard, P., Zeilhofer, P., & Hamilton, S. K. (2016). Changes in river water quality caused by a diversion hydropower dam bordering the Pantanal floodplain. *Hydrobiologia*, 768(1), 223–238. <https://doi.org/10.1007/s10750-015-2550-4>
- 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>
- Fitzgerald, W. F., Engstrom, D. R., Mason, R. P., & Nater, E. A. (1998). The case for atmospheric mercury contamination in remote areas. *Environmental Science & Technology*, 32(1), 1–7.
- Flannigan, M. D., Wotton, B. M., Marshall, G. A., de Groot, W. J., Johnston, J., Jurko, N., & Cantin, A. S. (2016). Fuel moisture sensitivity to temperature and precipitation: Climate change implications. *Climatic Change*, 134(1), 59–71. <https://doi.org/10.1007/s10584-015-1521-0>
- Fleck, J. A., Marvin-DiPasquale, M., Eagles-Smith, C. A., Ackerman, J. T., Lutz, M. A., Tate, M., Alpers, C. N., Hall, B. D., Krabbenhoft, D. P., & Eckley, C. S. (2016). Mercury and methylmercury in aquatic sediment across western North America. *Science of The Total Environment*, 568, 727–738. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.044>
- 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*, 72(1), 457–464. <https://doi.org/10.1128/AEM.72.1.457-464.2006>
- French, K. J., Scruton, D. A., Anderson, M. R., & Schneider, D. C. (1999). Influence of Physical and Chemical Characteristics on Mercury in Aquatic Sediments. *Water, Air, and Soil Pollution*, 110(3–4), 347–362.
- French, T. D., Houben, A. J., Desforges, J.-P. W., Kimpe, L. E., Kokelj, S. V., Poulain, A. J., Smol, J. P., Wang, X., & Blais, J. M. (2014). Dissolved Organic Carbon Thresholds Affect

- Mercury Bioaccumulation in Arctic Lakes. *Environmental Science & Technology*, 48(6), 3162–3168. <https://doi.org/10.1021/es403849d>
- Friedli, H. R., Radke, L. F., & Lu, J. Y. (2001). Mercury in smoke from biomass fires. *Geophysical Research Letters*, 28(17), 3223–3226. <https://doi.org/10.1029/2000GL012704>
- Fuller, T. K., Venditti, J. G., Nelson, P. A., & Palen, W. J. (2016). Modeling grain size adjustments in the downstream reach following run-of-river development. *Water Resources Research*, 52(4), 2770–2788. <https://doi.org/10.1002/2015WR017992>
- 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), 421–434. <https://doi.org/10.1007/s10653-004-1308-0>
- Galloway, M. E., & Branfireun, B. A. (2004). Mercury dynamics of a temperate forested wetland. *Science of The Total Environment*, 325(1), 239–254. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.11.010>
- Garcia, E., & Carignan, R. (1999). Impact of wildfire and clear-cutting in the boreal forest on methyl mercury in zooplankton. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 56(2), 339–345. <https://doi.org/10.1139/f98-164>
- Garcia, E., & Carignan, R. (2000). Mercury concentrations in northern pike (*Esox lucius*) from boreal lakes with logged, burned, or undisturbed catchments. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 57(S2), 129–135.
- Garcia, E., & Carignan, R. (2005). MERCURY CONCENTRATIONS IN FISH FROM FOREST HARVESTING AND FIRE-IMPACTED CANADIAN BOREAL LAKES COMPARED USING STABLE ISOTOPES OF NITROGEN. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(3), 685. <https://doi.org/10.1897/04-065R.1>
- Gardner, R. C., & Finlayson, M. (2018). *Ramsar Convention on Wetlands. Global wetland outlook: State of the world's wetlands and their services to people. Gland, Switzerland: Ramsar Convention Secretariat.*
- Gauthier, S., Bernier, P., Kuuluvainen, T., Shvidenko, A. Z., & Schepaschenko, D. G. (2015). Boreal forest health and global change. *Science*, 349(6250), 819–822. <https://doi.org/10.1126/science.aaa9092>

- Ghezloun, A., Saidane, A., & Merabet, H. (2017). The COP 22 New commitments in support of the Paris Agreement. *Energy Procedia*, *119*, 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.040>
- Gibeau, P., Connors, B. M., & Palen, W. J. (2016). Run-of-River hydropower and salmonids: Potential effects and perspective on future research. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, *74*(7), 1135–1149. <https://doi.org/10.1139/cjfas-2016-0253>
- Gilmour, C. C., Bullock, A. L., McBurney, A., Podar, M., & Elias, D. A. (2018). Robust Mercury Methylation across Diverse Methanogenic Archaea. *MBio*, *9*(2). <https://doi.org/10.1128/mBio.02403-17>
- Gilmour, C. C., Henry, E. A., & Mitchell, R. (1992). Sulfate stimulation of mercury methylation in freshwater sediments. *Environmental Science & Technology*, *26*(11), 2281–2287. <https://doi.org/10.1021/es00035a029>
- Gilmour, C. C., Podar, M., Bullock, A. L., Graham, A. M., Brown, S. D., Somenahally, A. C., Johs, A., Hurt, R. A., Bailey, K. L., & Elias, D. A. (2013). Mercury Methylation by Novel Microorganisms from New Environments. *Environmental Science & Technology*, *47*(20), 11810–11820. <https://doi.org/10.1021/es403075t>
- Gionfriddo, C. M., Wymore, A. M., Jones, D. S., Wilpiseski, R. L., Lynes, M. M., Christensen, G. A., Soren, A., Gilmour, C. C., Podar, M., & Elias, D. A. (2020). An improved hgcAB primer set and direct high-throughput sequencing expand Hg-methylator diversity in nature. *BioRxiv*, 2020.03.10.983866. <https://doi.org/10.1101/2020.03.10.983866>
- Gogoaş Nistoran, D. E., Ionescu, C. S., Braşoveanu, L., Armaş, I., Opriş, I., & Costinaş, S. (2018). Modeling Hydrodynamic Changes Induced by Run-of-River Hydropower Plants along the Prahova River in Romania. *Journal of Energy Engineering*, *144*(2), 04017078.
- Goñi-Urriza, M., Corsellis, Y., Lanceleur, L., Tessier, E., Gury, J., Monperrus, M., & Guyoneaud, R. (2015). Relationships between bacterial energetic metabolism, mercury methylation potential, and hgcA/hgcB gene expression in *Desulfovibrio dechloroaceticivorans* BerOcl. *Environmental Science and Pollution Research*, *22*(18), 13764–13771. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4273-5>
- Goulet, R. R., Holmes, J., Page, B., Poissant, L., Siciliano, S. D., Lean, D. R. S., Wang, F., Amyot, M., & Tessier, A. (2007). Mercury transformations and fluxes in sediments of a riverine

- wetland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(14), 3393–3406.  
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.04.032>
- Graham, A. M., Aiken, G. R., & Gilmour, C. C. (2012). Dissolved Organic Matter Enhances Microbial Mercury Methylation Under Sulfidic Conditions. *Environmental Science & Technology*, 46(5), 2715–2723. <https://doi.org/10.1021/es203658f>
- Grégoire, D. S., & Poulain, A. J. (2018). Shining light on recent advances in microbial mercury cycling. *FACETS*, 3(1), 858–879. <https://doi.org/10.1139/facets-2018-0015>
- 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>
- Grigal, D. F. (2003). Mercury Sequestration in Forests and Peatlands: A Review. *J. ENVIRON. QUAL.*, 32, 13.
- Grill, G., Lehner, B., Thieme, M., Geenen, B., Tickner, D., Antonelli, F., Babu, S., Borrelli, P., Cheng, L., Crochetiere, H., Ehalt Macedo, H., Filgueiras, R., Goichot, M., Higgins, J., Hogan, Z., Lip, B., McClain, M. E., Meng, J., Mulligan, M., ... Zarfl, C. (2019). Mapping the world's free-flowing rivers. *Nature*, 569(7755), 215–221. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1111-9>
- Grossart, H.-P., Massana, R., McMahon, K. D., & Walsh, D. A. (2020). Linking metagenomics to aquatic microbial ecology and biogeochemical cycles. *Limnology and Oceanography*, 65(S1), S2–S20. <https://doi.org/10.1002/lno.11382>
- 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 & Technology*, 36(16), 3564–3570. <https://doi.org/10.1021/es025699i>
- Hall, B. D., Louis, V. S., Rolfhus, K. R., Bodaly, R. A., Beaty, K. G., Paterson, M. J., & Cherewyk, K. 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.
- Hamelin, S., Amyot, M., Barkay, T., Wang, Y., & Planas, D. (2011). Methanogens: Principal Methylators of Mercury in Lake Periphyton. *Environmental Science & Technology*, 45(18), 7693–7700. <https://doi.org/10.1021/es2010072>
- Hamelin, S., Planas, D., & Amyot, M. (2015). Mercury methylation and demethylation by periphyton biofilms and their host in a fluvial wetland of the St. Lawrence River (QC,



- Canada). *Science of The Total Environment*, 512–513, 464–471.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.040>
- Harper, D. J., & Quigley, J. T. (2005). No Net Loss of Fish Habitat: A Review and Analysis of Habitat Compensation in Canada. *Environmental Management*, 36(3), 343–355.  
<https://doi.org/10.1007/s00267-004-0114-x>
- Hatamoto, M., Kaneshige, M., Nakamura, A., & Yamaguchi, T. (2014). *Bacteroides luti* sp. Nov., an anaerobic, cellulolytic and xylanolytic bacterium isolated from methanogenic sludge. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 64(Pt\_5), 1770–1774.  
<https://doi.org/10.1099/ijs.0.056630-0>
- He, Q. (2019). Conservation: ‘No Net Loss’ of Wetland Quantity and Quality. *Current Biology*, 29(20), R1070–R1072. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2019.08.027>
- Health Canada. (2007). Human health risk assessment of mercury in fish and health benefits of fish consumption. In *Ottawa*. Bureau of Chemical Safety ON, Canada.
- Hermoso, V., Clavero, M., & Green, A. J. (2019). Don’t let damage to wetlands cancel out the benefits of hydropower. *Nature*, 568(7751), 171–171. <https://doi.org/10.1038/d41586-019-01140-7>
- Heyes, A., Moore, T. R., & Rudd, J. W. M. (1998). Mercury and Methylmercury in Decomposing Vegetation of a Pristine and Impounded Wetland. *Journal of Environmental Quality*, 27(3), 591–599. <https://doi.org/10.2134/jeq1998.00472425002700030017x>
- Hintelmann, H., Keppel-Jones, K., & Evans, R. D. (2000). Constants of mercury methylation and demethylation rates in sediments and comparison of tracer and ambient mercury availability. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19(9), 2204–2211.  
<https://doi.org/10.1002/etc.5620190909>
- Hintelmann, H., & Wilken, R.-D. (1995). Levels of total mercury and methylmercury compounds in sediments of the polluted Elbe River: Influence of seasonally and spatially varying environmental factors. *Science of The Total Environment*, 166(1), 1–10.  
[https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04506-V](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04506-V)
- Hsu-Kim, H., Eckley, C. S., Achá, D., Feng, X., Gilmour, C. C., Jonsson, S., & Mitchell, C. P. J. (2018). Challenges and opportunities for managing aquatic mercury pollution in altered landscapes. *Ambio*, 47(2), 141–169. <https://doi.org/10.1007/s13280-017-1006-7>

- Hurley, J. P., Benoit, J. M., Babiarz, C. L., Shafer, M. M., Andren, A. W., Sullivan, J. R., Hammond, Richard., & Webb, D. A. (1995). Influences of Watershed Characteristics on Mercury Levels in Wisconsin Rivers. *Environmental Science & Technology*, 29(7), 1867–1875. <https://doi.org/10.1021/es00007a026>
- Hydro-Québec. (2019). *Annual report 2019 HQ* -. [https://www.google.com/search?q=annual+report+2019+HQ&rlz=1C1AVNE\\_enFR674FR674&oq=annual+report+2019+HQ+&aqs=chrome.69i59.5128j0j4&sourceid=chrome&ie=UTF-8](https://www.google.com/search?q=annual+report+2019+HQ&rlz=1C1AVNE_enFR674FR674&oq=annual+report+2019+HQ+&aqs=chrome.69i59.5128j0j4&sourceid=chrome&ie=UTF-8)
- Hydro-Québec, mai 2004. (2004). *Étude d'impact sur l'environnement. 1*, 184.
- Hydro-Quebec production. (2013). *Aménagement chute allard et rapides des coeurs—Bilan des activités environnementales 2013*.
- IPCC. (2012). *Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation* (Eds Edenhofer, O. et Al.) [Cambridge Univ. Press, 2011]. <http://www.ipcc.ch/report/srren/>
- Jardine, T. D., Kidd, K. A., & Rasmussen, J. B. (2012). Aquatic and terrestrial organic matter in the diet of stream consumers: Implications for mercury bioaccumulation. *Ecological Applications*, 22(3), 843–855. <https://doi.org/10.1890/11-0874.1>
- Jensen, A. M., Scanlon, T. M., & Riscassi, A. L. (2017). Emerging investigator series: The effect of wildfire on streamwater mercury and organic carbon in a forested watershed in the southeastern United States. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 19(12), 1505–1517. <https://doi.org/10.1039/C7EM00419B>
- Jiménez, A., Molina, M. F., & Le Deunff, H. (2015). Indigenous Peoples and Industry Water Users: Mapping the Conflicts Worldwide. *Aquatic Procedia*, 5, 69–80. <https://doi.org/10.1016/j.aqpro.2015.10.009>
- Jones, D. S., Walker, G. M., Johnson, N. W., Mitchell, C. P. J., Coleman Wasik, J. K., & Bailey, J. V. (2019). Molecular evidence for novel mercury methylating microorganisms in sulfate-impacted lakes. *The ISME Journal*. <https://doi.org/10.1038/s41396-019-0376-1>
- Kamman, N. C., Chalmers, A., Clair, T. A., Major, A., Moore, R. B., Norton, S. A., & Shanley, J. B. (2005). Factors Influencing Mercury in Freshwater Surface Sediments of Northeastern North America. *Ecotoxicology*, 14(1–2), 101–111. <https://doi.org/10.1007/s10646-004-6262-1>

- Kaushal, S., & Binford, M. W. (1999). Relationship between C: N ratios of lake sediments, organic matter sources, and historical deforestation in Lake Pleasant, Massachusetts, USA. *Journal of Paleolimnology*, 22(4), 439–442.
- Kelly, E. N., Schindler, D. W., Louis, V. L. S., Donald, D. B., & Vladicka, K. E. (2006). Forest fire increases mercury accumulation by fishes via food web restructuring and increased mercury inputs. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(51), 19380–19385.
- Kelly-Richards, S., Silber-Coats, N., Crootof, A., Tecklin, D., & Bauer, C. (2017). Governing the transition to renewable energy: A review of impacts and policy issues in the small hydropower boom. *Energy Policy*, 101, 251–264.
- Kennedy, G., & Mayer, T. (2002). Natural and Constructed Wetlands in Canada: An Overview. *Water Quality Research Journal*, 37(2), 295–325. <https://doi.org/10.2166/wqrj.2002.020>
- Kerin, E. J., Gilmour, C. C., Roden, E., Suzuki, M. T., Coates, J. D., & Mason, R. P. (2006). Mercury Methylation by Dissimilatory Iron-Reducing Bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 72(12), 7919–7921. <https://doi.org/10.1128/AEM.01602-06>
- Kibler, K. M., & Tullos, D. D. (2013). Cumulative biophysical impact of small and large hydropower development in Nu River, China. *Water Resources Research*, 49(6), 3104–3118. <https://doi.org/10.1002/wrcr.20243>
- Kim, K.-H., Kabir, E., & Jahan, S. A. (2016). A review on the distribution of Hg in the environment and its human health impacts. *Journal of Hazardous Materials*, 306, 376–385. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.11.031>
- Kim, M., Han, S., Gieskes, J., & Deheyn, D. D. (2011). Importance of organic matter lability for monomethylmercury production in sulfate-rich marine sediments. *Science of The Total Environment*, 409(4), 778–784. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.10.050>
- Kumar, A., Wu, S., Huang, Y., Liao, H., & Kaplan, J. O. (2018). Mercury from wildfires: Global emission inventories and sensitivity to 2000–2050 global change. *Atmospheric Environment*, 173, 6–15. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.10.061>
- Laanbroek, H. J., Blok, J. P., & Steenhuis, L. (1985). Variability in fermentation patterns of sugar-utilizing bacteria isolated from anaerobic, intertidal sediments. *Microbial Ecology*, 11(2), 117–125.
- Lambertsson, L., & Nilsson, M. (2006). Organic Material: The Primary Control on Mercury Methylation and Ambient Methyl Mercury Concentrations in Estuarine Sediments.

- Environmental Science & Technology*, 40(6), 1822–1829.  
<https://doi.org/10.1021/es051785h>
- Lamontagne, S., Carignan, R., D'Arcy, P., Prairie, Y. T., & Paré, D. (2000). Element export in runoff from eastern Canadian Boreal Shield drainage basins following forest harvesting and wildfires. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 57(S2), 118–128.  
<https://doi.org/10.1139/f00-108>
- 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>
- Lavoie, R. A., Amyot, M., & Lapierre, J.-F. (2019). Global Meta-Analysis on the Relationship Between Mercury and Dissolved Organic Carbon in Freshwater Environments. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 124(6), 1508–1523.  
<https://doi.org/10.1029/2018JG004896>
- Lee, J.-H., Jang, A., Bhadri, P. R., Myers, R. R., Timmons, W., Beyette, F. R., Bishop, P. L., & Papautsky, I. (2006). Fabrication of microelectrode arrays for in situ sensing of oxidation reduction potentials. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 115(1), 220–226.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.09.003>
- Lerer, L. B., & Scudder, T. (1999). Health impacts of large dams. *Environmental Impact Assessment Review*, 19(2), 113–123. [https://doi.org/10.1016/S0195-9255\(98\)00041-9](https://doi.org/10.1016/S0195-9255(98)00041-9)
- Li, D., Luo, R., Liu, C.-M., Leung, C.-M., Ting, H.-F., Sadakane, K., Yamashita, H., & Lam, T.-W. (2016). MEGAHIT v1. 0: A fast and scalable metagenome assembler driven by advanced methodologies and community practices. *Methods*, 102, 3–11.
- Li, H., & Durbin, R. (2010). Fast and accurate long-read alignment with Burrows–Wheeler transform. *Bioinformatics*, 26(5), 589–595.
- Liobikienė, G., & Butkus, M. (2017). The European Union possibilities to achieve targets of Europe 2020 and Paris agreement climate policy. *Renewable Energy*, 106, 298–309.  
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.01.036>
- Liu, Y.-R., Yu, R.-Q., Zheng, Y.-M., & He, J.-Z. (2014). Analysis of the Microbial Community Structure by Monitoring an Hg Methylation Gene (hgcA) in Paddy Soils along an Hg Gradient. *Applied and Environmental Microbiology*, 80(9), 2874–2879.  
<https://doi.org/10.1128/AEM.04225-13>

- Lucotte, M., Mucci, A., Killaire-Marcel, C., Pichet, P., & Grondin, A. (1995). Anthropogenic mercury enrichment in remote lakes of northern Quebec (Canada). In *Mercury as a Global Pollutant* (pp. 467–476). Springer.
- Ma, M., Du, H., Wang, D., & Sun, T. (2018). Mercury methylation in the soils and sediments of Three Gorges Reservoir Region. *Journal of Soils and Sediments*, *18*(3), 1100–1109. <https://doi.org/10.1007/s11368-017-1827-9>
- Maavara, T., Chen, Q., Van Meter, K., Brown, L. E., Zhang, J., Ni, J., & Zarfl, C. (2020). River dam impacts on biogeochemical cycling. *Nature Reviews Earth & Environment*, *1*(2), 103–116. <https://doi.org/10.1038/s43017-019-0019-0>
- Maavara, T., Lauerwald, R., Regnier, P., & Van Cappellen, P. (2017). Global perturbation of organic carbon cycling by river damming. *Nature Communications*, *8*(1), 15347. <https://doi.org/10.1038/ncomms15347>
- Markowitz, V. M., Ivanova, N. N., Szeto, E., Palaniappan, K., Chu, K., Dalevi, D., Chen, I.-M. A., Grechkin, Y., Dubchak, I., Anderson, I., Lykidis, A., Mavromatis, K., Hugenholtz, P., & Kyrpides, N. C. (2008). IMG/M: A data management and analysis system for metagenomes. *Nucleic Acids Research*, *36*(suppl\_1), D534–D538. <https://doi.org/10.1093/nar/gkm869>
- Mason, R. P. (2009). Mercury emissions from natural processes and their importance in the global mercury cycle. In R. Mason & N. Pirrone (Eds.), *Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere: Emissions, Measurements and Models* (pp. 173–191). Springer US. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-93958-2\\_7](https://doi.org/10.1007/978-0-387-93958-2_7)
- McDaniel, E. A., Peterson, B., Stevens, S. L. R., Tran, P. Q., Anantharaman, K., & McMahon, K. D. (2020). *Expanded Phylogenetic Diversity and Metabolic Flexibility of Microbial Mercury Methylation* [Preprint]. Microbiology. <https://doi.org/10.1101/2020.01.16.909358>
- McInerney, M. J., & Bryant, M. P. (1981). Anaerobic Degradation of Lactate by Syntrophic Associations of *Methanosarcina barkeri* and *Desulfovibrio* Species and Effect of H<sub>2</sub> on Acetate Degradation. *Applied and Environmental Microbiology*, *41*(2), 346–354.
- McInerney, M. J., Sieber, J. R., & Gunsalus, R. P. (2009). Syntrophy in anaerobic global carbon cycles. *Current Opinion in Biotechnology*, *20*(6), 623–632. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2009.10.001>

- 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: The influence of organic matter on mercury cycling. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35(1), 191–199. <https://doi.org/10.1002/etc.3181>
- Meyer, J. L. (1994). The microbial loop in flowing waters. *Microbial Ecology*, 28(2), 195–199. <https://doi.org/10.1007/BF00166808>
- Meyers, P. A. (1994). Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, 114(3–4), 289–302.
- Meyers, P. A., & Ishiwatari, R. (1993). Lacustrine organic geochemistry—An overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry*, 20(7), 867–900. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(93\)90100-P](https://doi.org/10.1016/0146-6380(93)90100-P)
- Mikac, N., Niessen, S., Ouddane, B., & Wartel, M. (1999). Speciation of mercury in sediments of the Seine estuary (France). *Applied Organometallic Chemistry*, 13(10), 715–725. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0739\(199910\)13:10<715::AID-AOC918>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0739(199910)13:10<715::AID-AOC918>3.0.CO;2-4)
- Mosher, J., Vishnivetskaya, T., Elias, D., Podar, M., Brooks, S., Brown, S., Brandt, C., & Palumbo, A. (2012). Characterization of the Deltaproteobacteria in contaminated and uncontaminated stream sediments and identification of potential mercury methylators. *Aquatic Microbial Ecology*, 66(3), 271–282. <https://doi.org/10.3354/ame01563>
- Murphy, S. F., Writer, J. H., McCleskey, R. B., & Martin, D. A. (2015). The role of precipitation type, intensity, and spatial distribution in source water quality after wildfire. *Environmental Research Letters*, 10(8), 084007. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/10/8/084007>
- Nalven, S. G., Ward, C. P., Payet, J. P., Cory, R. M., Kling, G. W., Sharpton, T. J., Sullivan, C. M., & Crump, B. C. (2020). Experimental metatranscriptomics reveals the costs and benefits of dissolved organic matter photo-alteration for freshwater microbes. *Environmental Microbiology*. <https://doi.org/10.1111/1462-2920.15121>
- Nyman, P., Smith, H. G., Sherwin, C. B., Langhans, C., Lane, P. N. J., & Sheridan, G. J. (2015). Predicting sediment delivery from debris flows after wildfire. *Geomorphology*, 250, 173–186. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2015.08.023>
- Obrist, D., Kirk, J. L., Zhang, L., Sunderland, E. M., Jiskra, M., & Selin, N. E. (2018). A review of global environmental mercury processes in response to human and natural perturbations:

- Changes of emissions, climate, and land use. *Ambio*, 47(2), 116–140. <https://doi.org/10.1007/s13280-017-1004-9>
- Okot, D. K. (2013). Review of small hydropower technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 26, 515–520. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.05.006>
- Olsen, T. A., Brandt, C. C., & Brooks, S. C. (2016). Periphyton Biofilms Influence Net Methylmercury Production in an Industrially Contaminated System. *Environmental Science & Technology*, 50(20), 10843–10850. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01538>
- Olson, B. H., & Cooper, R. C. (1976). Comparison of aerobic and anaerobic methylation of mercuric chloride by San Francisco Bay sediments. *Water Research*, 10(2), 113–116. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(76\)90108-1](https://doi.org/10.1016/0043-1354(76)90108-1)
- Ouranos. (2017). *Impacts des feux de forêts sur le secteur forestier québécois dans un climat variable et en évolution*. [https://www.ouranos.ca/publication-scientifique/Rapport-Feux-Fore%CC%82t\\_2017.pdf](https://www.ouranos.ca/publication-scientifique/Rapport-Feux-Fore%CC%82t_2017.pdf)
- Pak, K.-R., & Bartha, R. (1998). Mercury Methylation by Interspecies Hydrogen and Acetate Transfer between Sulfidogens and Methanogens. *Applied and Environmental Microbiology*, 64(6), 1987–1990. <https://doi.org/10.1128/AEM.64.6.1987-1990.1998>
- 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>
- Parks, D. H., Chuvochina, M., Waite, D. W., Rinke, C., Skarshewski, A., Chaumeil, P.-A., & Hugenholtz, P. (2018). A standardized bacterial taxonomy based on genome phylogeny substantially revises the tree of life. *Nature Biotechnology*, 36(10), 996–1004.
- Parks, J. M., Johs, A., Podar, M., Bridou, R., Hurt, R. A., Smith, S. D., Tomanicek, S. J., Qian, Y., Brown, S. D., Brandt, C. C., Palumbo, A. V., Smith, J. C., Wall, J. D., Elias, D. A., & Liang, L. (2013). The Genetic Basis for Bacterial Mercury Methylation. *Science*, 339(6125), 1332–1335. <https://doi.org/10.1126/science.1230667>
- Pearson, A. J., Pizzuto, J. E., & Vargas, R. (2016). Influence of run of river dams on floodplain sediments and carbon dynamics. *Geoderma*, 272, 51–63.
- Pechony, O., & Shindell, D. T. (2010). Driving forces of global wildfires over the past millennium and the forthcoming century. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(45), 19167–19170. <https://doi.org/10.1073/pnas.1003669107>

- Perdue, E. M., & Koprivnjak, J.-F. (2007). Using the C/N ratio to estimate terrigenous inputs of organic matter to aquatic environments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 73(1–2), 65–72.
- Pirrone, N., Cinnirella, S., Feng, X., Finkelman, R. B., Friedli, H. R., Leaner, J., Mason, R., Mukherjee, A. B., Stracher, G. B., Streets, D. G., & Telmer, K. (2010). Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 10(2), 4719–4752. <https://doi.org/10.5194/acpd-10-4719-2010>
- Pittock, J., & Hartmann, J. (2011). Taking a second look: Climate change, periodic relicensing and improved management of dams. *Marine and Freshwater Research*, 62(3), 312–320. <https://doi.org/10.1071/MF09302>
- Podar, M., Gilmour, C. C., Brandt, C. C., Soren, A., Brown, S. D., Crable, B. R., Palumbo, A. V., Somenahally, A. C., & Elias, D. A. (2015). Global prevalence and distribution of genes and microorganisms involved in mercury methylation. *Science Advances*, 1(9), e1500675. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1500675>
- Poole, G. C. (2002). Fluvial landscape ecology: Addressing uniqueness within the river discontinuum. *Freshwater Biology*, 47(4), 641–660. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2427.2002.00922.x>
- Porvari, P., Verta, M., Munthe, J., & Haapanen, M. (2003). Forestry practices increase mercury and methyl mercury output from boreal forest catchments. *Environmental Science & Technology*, 37(11), 2389–2393.
- Poulain, A. J., & Barkay, T. (2013). Cracking the Mercury Methylation Code. *Science*, 339(6125), 1280–1281. <https://doi.org/10.1126/science.1235591>
- Ravichandran, M. (2004a). Interactions between mercury and dissolved organic matter—a review. *Chemosphere*, 55(3), 319–331. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.011>
- Ravichandran, M. (2004b). Interactions between mercury and dissolved organic matter—a review. *Chemosphere*, 55(3), 319–331. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.011>
- Regnell, O., Elert, M., Höglund, L. O., Falk, A. H., & Svensson, A. (2014). Linking Cellulose Fiber Sediment Methyl Mercury Levels to Organic Matter Decay and Major Element Composition. *AMBIO*, 43(7), 878–890. <https://doi.org/10.1007/s13280-013-0487-2>



- Reneau, S. L., Katzman, D., Kuyumjian, G. A., Lavine, A., & Malmon, D. V. (2007). Sediment delivery after a wildfire. *Geology*, *35*(2), 151. <https://doi.org/10.1130/G23288A.1>
- Robertson, M. M. (2000). No Net Loss: Wetland Restoration and the Incomplete Capitalization of Nature. *Antipode*, *32*(4), 463–493. <https://doi.org/10.1111/1467-8330.00146>
- Rolfhus, K. R., Hurley, J. P., Bodaly, R. A. (Drew), & Perrine, G. (2015). Production and Retention of Methylmercury in Inundated Boreal Forest Soils. *Environmental Science & Technology*, *49*(6), 3482–3489. <https://doi.org/10.1021/es505398z>
- Rosenberg, D. M., Berkes, F., Bodaly, R. A., Hecky, R. E., Kelly, C. A., & Rudd, J. W. M. (1997). *Large-scale impacts of hydroelectric development*. 5, 28.
- RStudio Team. (2020). *RStudio: Integrated Development for R*. Rstudio, PBC, Boston, MA. <http://www.rstudio.com/>.
- Rudd, J. W. M. (1995). Sources of methyl mercury to freshwater ecosystems: A review. *Water, Air, and Soil Pollution*, *80*(1), 697–713. <https://doi.org/10.1007/BF01189722>
- Santucci Jr, V. J., Gephard, S. R., & Pescitelli, S. M. (2005). Effects of multiple low-head dams on fish, macroinvertebrates, habitat, and water quality in the Fox River, Illinois. *North American Journal of Fisheries Management*, *25*(3), 975–992.
- Saulino, H. H., Leite-Rossi, L. A., & Trivinho-Strixino, S. (2017). The effect of small reservoirs on chironomid diversity and trait composition in Savanna streams: Evidence for Serial Discontinuity Concept. *Hydrobiologia*, *793*(1), 109–119. <https://doi.org/10.1007/s10750-016-3013-2>
- Schaefer, J. K., Kronberg, R.-M., Morel, F. M. M., & Skyllberg, U. (2014). Detection of a key Hg methylation gene, *hgcA*, in wetland soils. *Environmental Microbiology Reports*, *6*(5), 441–447. <https://doi.org/10.1111/1758-2229.12136>
- Schaefer, Jeffra K., Rocks, S. S., Zheng, W., Liang, L., Gu, B., & Morel, F. M. M. (2011). Active transport, substrate specificity, and methylation of Hg(II) in anaerobic bacteria. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *108*(21), 8714–8719. <https://doi.org/10.1073/pnas.1105781108>
- Schroeder, W. H., Anlauf, K. G., Barrie, L. A., Lu, J. Y., Steffen, A., Schneeberger, D. R., & Berg, T. (1998). Arctic springtime depletion of mercury. *Nature*, *394*(6691), 331–332. <https://doi.org/10.1038/28530>

- Scotch, B. D. (1980). Small Hydropower Development and the Environment: A Survey of State and Federal Law Symposium: Hydroelectric Power in New England. *Vermont Law Review*, 5(2), 251–278.
- Selin, N. E. (2009). Global Biogeochemical Cycling of Mercury: A Review. *Annual Review of Environment and Resources*, 34(1), 43–63. <https://doi.org/10.1146/annurev.environ.051308.084314>
- Silins, U., Stone, M., Emelko, M. B., & Bladon, K. D. (2009). Sediment production following severe wildfire and post-fire salvage logging in the Rocky Mountain headwaters of the Oldman River Basin, Alberta. *CATENA*, 79(3), 189–197. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2009.04.001>
- Silverthorn, V. M., Bishop, C. A., Jardine, T., Elliott, J. E., & Morrissey, C. A. (2018). Impact of flow diversion by run-of-river dams on American dipper diet and mercury exposure. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 37(2), 411–426.
- Skylberg, U., Westin, M. B., Meili, M., & Björn, E. (2009). Elevated concentrations of methyl mercury in streams after forest clear-cut: A consequence of mobilization from soil or new methylation? *Environmental Science & Technology*, 43(22), 8535–8541.
- SOPFEU. (2010). *SOPFEU (Société de Production des forêts contre le feu) | Rapport annuel 2010*. <https://sopfeu.qc.ca/publications/rapport-annuel-2010/>
- St. Louis, V. L., Rudd, J. W., 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.
- St.Louis, V. L., Rudd, J. W. M., Kelly, C. A., Bodaly, R. A. (Drew), Paterson, M. J., Beaty, K. G., Hesslein, R. H., Heyes, A., & Majewski, A. R. (2004). The Rise and Fall of Mercury Methylation in an Experimental Reservoir. *Environmental Science & Technology*, 38(5), 1348–1358. <https://doi.org/10.1021/es034424f>
- Stoeva, M. K., Aris-Brosou, S., Chételat, J., Hintelmann, H., Pelletier, P., & Poulain, A. J. (2014). Microbial Community Structure in Lake and Wetland Sediments from a High Arctic Polar Desert Revealed by Targeted Transcriptomics. *PLoS ONE*, 9(3), e89531. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0089531>

- Tamario, C., Degerman, E., Donadi, S., Spjut, D., & Sandin, L. (2018). Nature-like fishways as compensatory lotic habitats. *River Research and Applications*, *34*(3), 253–261. <https://doi.org/10.1002/rra.3246>
- Teisserenc, R., Lucotte, M., & Houel, S. (2011). Terrestrial organic matter biomarkers as tracers of Hg sources in lake sediments. *Biogeochemistry*, *103*(1–3), 235–244. <https://doi.org/10.1007/s10533-010-9458-x>
- Thornton, S. F., & McManus, J. (1994). Application of organic carbon and nitrogen stable isotope and C/N ratios as source indicators of organic matter provenance in estuarine systems: Evidence from the Tay Estuary, Scotland. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, *38*(3), 219–233.
- Tjerngren, I., Karlsson, T., Björn, E., & Skjällberg, U. (2012a). Potential Hg methylation and MeHg demethylation rates related to the nutrient status of different boreal wetlands. *Biogeochemistry*, *108*(1), 335–350. <https://doi.org/10.1007/s10533-011-9603-1>
- Tjerngren, Ida, Meili, M., Björn, E., & Skjällberg, U. (2012b). Eight Boreal Wetlands as Sources and Sinks for Methyl Mercury in Relation to Soil Acidity, C/N Ratio, and Small-Scale Flooding. *Environmental Science & Technology*, *46*(15), 8052–8060. <https://doi.org/10.1021/es300845x>
- Tomkins, J. D., Antoniadis, D., Lamoureux, S. F., & Vincent, W. F. (2008). A simple and effective method for preserving the sediment–water interface of sediment cores during transport. *Journal of Paleolimnology*, *40*(1), 577–582. <https://doi.org/10.1007/s10933-007-9175-1>
- 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>
- UN Environment. (2019). *Global Mercury Assessment 2018*. UN Environment Programme, Chemicals and Health Branch Geneva, Switzerland. <https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/27579/GMA2018.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- USEPA. (2001). *US Environmental Protection Agency. Method 1630: Methyl mercury in water by distillation, aqueous ethylation, purge and trap, and CVAFS*. EPA 821/R-01/020. Washington, DC.

- USEPA. (2002). *US Environmental Protection Agency. Method 1631, Revision E: Mercury in water by oxidation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry. EPA 821/R-02/019. Washington, DC.*
- Vadnais, M.-È., Assani, A. A., Landry, R., Leroux, D., & Gratton, D. (2012). Analysis of the effects of human activities on the hydromorphological evolution channel of the Saint-Maurice River downstream from La Gabelle dam (Quebec, Canada). *Geomorphology*, 175–176, 199–208. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2012.07.010>
- Vishnivetskaya, T. A., Hu, H., Van Nostrand, J. D., Wymore, A. M., Xu, X., Qiu, G., Feng, X., Zhou, J., Brown, S. D., Brandt, C. C., Podar, M., Gu, B., & Elias, D. A. (2018). Microbial community structure with trends in methylation gene diversity and abundance in mercury-contaminated rice paddy soils in Guizhou, China. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 20(4), 673–685. <https://doi.org/10.1039/C7EM00558J>
- Vorenhout, M., Geest, H. G. van der, & Hunting, E. R. (2011). An improved datalogger and novel probes for continuous redox measurements in wetlands. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 91(7–8), 801–810. <https://doi.org/10.1080/03067319.2010.535123>
- Vörösmarty, C. J., & Sahagian, D. (2000). Anthropogenic disturbance of the terrestrial water cycle. *Bioscience*, 50(9), 753–765.
- Waldron, M. C., Colman, J. A., & Breault, R. F. (2000). *Distribution, hydrologic transport, and cycling of total mercury and methyl mercury in a contaminated river–reservoir–wetland system (Sudbury River, eastern Massachusetts)*. 57, 12.
- Warner, K. A., Roden, E. E., & Bonzongo, J.-C. (2003). Microbial Mercury Transformation in Anoxic Freshwater Sediments under Iron-Reducing and Other Electron-Accepting Conditions. *Environmental Science & Technology*, 37(10), 2159–2165. <https://doi.org/10.1021/es0262939>
- Weber, J. H. (1993). Review of possible paths for abiotic methylation of mercury(II) in the aquatic environment. *Chemosphere*, 26(11), 2063–2077. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(93\)90032-Z](https://doi.org/10.1016/0045-6535(93)90032-Z)
- Weber, M. G., & Stocks, B. J. (1998). Forest fires and sustainability in the boreal forests of Canada. *Ambio*, 27(7), 545–550.

- Whitmore, J., Pineau, P.-O., & d'Amours, L. (2015). L'état de l'énergie au Québec 2015. *Gestion*, Vol. 40(1), 96–99.
- Willacker, J. J., Eagles-Smith, C. A., Lutz, M. A., Tate, M. T., Lepak, J. M., & Ackerman, J. T. (2016). Reservoirs and water management influence fish mercury concentrations in the western United States and Canada. *Science of The Total Environment*, 568, 739–748. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.050>
- Williamson, C. E., Dodds, W., Kratz, T. K., & Palmer, M. A. (2008). Lakes and streams as sentinels of environmental change in terrestrial and atmospheric processes. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 6(5), 247–254. <https://doi.org/10.1890/070140>
- Wotton, B. M., Nock, C. A., & Flannigan, M. D. (2010). Forest fire occurrence and climate change in Canada. *International Journal of Wildland Fire*, 19(3), 253–271. <https://doi.org/10.1071/WF09002>
- Yu, R.-Q., Flanders, J. R., Mack, E. E., Turner, R., Mirza, M. B., & Barkay, T. (2012). Contribution of Coexisting Sulfate and Iron Reducing Bacteria to Methylmercury Production in Freshwater River Sediments. *Environmental Science & Technology*, 46(5), 2684–2691. <https://doi.org/10.1021/es2033718>
- Yu, R.-Q., Reinfelder, J. R., Hines, M. E., & Barkay, T. (2018). Syntrophic pathways for microbial mercury methylation. *The ISME Journal*, 12(7), 1826–1835. <https://doi.org/10.1038/s41396-018-0106-0>
- Zeryukov, V. I., & Pavlov, E. F. (1968). Proposed complex utilization of water resources in the Prut River basin. *Hydrotechnical Construction*, 2(1), 8–11. <https://doi.org/10.1007/BF02376488>
- Žižek, S., Horvat, M., Gibičar, D., Fajon, V., & Toman, M. J. (2007). Bioaccumulation of mercury in benthic communities of a river ecosystem affected by mercury mining. *Science of The Total Environment*, 377(2), 407–415. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.02.010>

# Annexes : Informations supplémentaires

## du Chapitre 2

### Quality control THg and MeHg analysis

The analytical quality of the 2017 sediment samples was checked using certified reference material (C-19-2 (external standard CALA) for THg, TORT-2 (NRC-CNRC Certified Reference Material) and IAEA-405 (International Atomic Energy Agency-Reference Material) for MeHg), internal standard (calibration point at 2 ng/L for THg and 0.5 ng/L for MeHg), and method blank, every 10 samples during the sequence. The calibration curve was made from known concentration solution of MeHg and THg with recovery percentages ranged from 95 to 105 % ensuring a good calibration. The method detection limit was 0.01 ng L<sup>-1</sup> for MeHg and 0.04ng/L for THg. The method blank was in each case less than the detection limit. The average MeHg concentration of 4.46± 0.02 ng. g<sup>-1</sup> (± confidence interval (CI)) was obtained from IAEA-405, which is within the range of 80-120% of the certified value 5.49±0.53 ng.g<sup>-1</sup>. The average MeHg concentration of 147.65 ± 5.96 ng. g<sup>-1</sup> (± Standard Deviation (SD)) was obtained from TORT-2, which is comparable with the certified value of 152±13 ng.g<sup>-1</sup> (± CI). The analytical quality of the 2018 sediment samples was checked using certified reference material (IAEA-158 for MeHg), internal standard (OPR0.5 for MeHg), and method blank, every 10 samples during the sequence. The calibration curve was made from known concentration solution of MeHg. The recovery percentages ranged between 95 and 105 % ensuring a good calibration curve for estimation of the concentrations. The method detection limit was 0, 01 ng. L<sup>-1</sup> for MeHg. The method blank was in each case less than the detection limit. The average MeHg concentration of 1.65±0.2 ng. g<sup>-1</sup> was obtained from IAEA-158, which is

comparable with the certified value of  $1.41 \pm 0.4 \text{ ng.g}^{-1}$ . The analytical quality was checked using certified reference material TORT-2 and SO-2. Certified values for Hg in TORT-2 is  $270 \pm 60 \text{ ng.g}^{-1}$  and for SO-2 is  $82 \pm 9 \text{ ng.g}^{-1}$ . The recovery percentages obtained were all included in the range of value of the certified standards.

**Table S1.** Characteristics of the sampling sites including their name, sampling year and localization, Dissolved Organic Carbon (DOC), pH, Total Nitrogen (TN) and Total Phosphorus (TP) in water and % Organic Matter (OM), Carbon/Nitrogen ratio (C/N) and dominant

composition in sediments●

Site	Date	GPS coordinates	Water				Sediment			
			DOC (mg/L)	pH	TN (µg/L)	TP (µg/L)	%OM (Bulk)	%OM (core mean 5cm)	CN content (core mean 5 cm)	Dominant sediment composition (macroscopic observation of the bulk)
CC-1 <sup>b</sup>	2017	47.89896 ; -73.80984		-			-	-	11,2	-
CAUP-2 <sup>b</sup>	2017	47.89934 ; -73.72822		-			-	-	13,64	-
REF-2 <sup>b</sup>	2018	47.9018 ; -73.8102	5,29	6,77	209,84	5,75		6,18	14,57	-
CC_3 <sup>a</sup>	2018	47.8989 ; -73.8183	3,14	-	407,44	13,63	7,24	-	-	mineral
CC_4 <sup>a,b</sup>	2018	47.89380 ; -73.81511	7,58	6,2	307,50	12,96	17,05	7,86	11,81	mineral
CAUP-03	2018	47.90329 ; -73.73189	7,48	5,83	356,14	14,66	11,34	19,18	28,61	mix
CAUP-06 <sup>a,b,*</sup>	2018	47.89661 ; -73.73680	7,03	-	263,04	7,28	7,66	34,16	33,23	mineral
CAUP-10 <sup>a,b,*</sup>	2018	47.88109 ; -73.76621	6,95	6,08	394,90	25,16	29,94	40,55	14,14	organic-rich
CAUP-12 <sup>a</sup>	2018	47.88456 ; -73.75778	6,50	-	274,82	11,24	66,21	-	-	organic-rich
CADW-01 <sup>a</sup>	2018	47.88422 ; -73.70747	5,64	6,67	203,00	6,15	6,87	-	-	mineral
RDC-REF <sup>a</sup>	2018	47.86484 ; -73.51191	6,67	6,82	194,26	3,22	6,73	-	-	mix
RDC-10 <sup>a,b</sup>	2018	47.81222 ; -73.40615	6,50	6,56	218,96	3,03	22,56	6,81	15,63	organic-rich
RDC-11 <sup>a,*</sup>	2018	47.80139 ; -73.41440	6,43	-	251,64	9,06	40,76	-	15,40	organic-rich
RDC-13 <sup>a</sup>	2018	47.806204 ; -73,40524	6,38	-	233,02	8,09	28,21	-	-	organic-rich
RDC-14 <sup>a,b</sup>	2018	47.81175 ; -73,41625	6,07	6,7	258,10	9,57	7,69	23,99	21,43	mineral
RDC-15 <sup>a</sup>	2018	47.79567 ; -73.38893	6,34	-	289,26	13,69	6,41	-	-	mineral
BR-2 <sup>a</sup>	2018	47.78068 ; -73,33453	6,07	-	245,56	7,87	18,97	-	-	organic-rich
BR_3 <sup>a,b</sup>	2018	47.77671 ; -73.348860	6,72	-	206,80	4,30	8,95	9,16	13,26	mineral

<sup>a</sup> bulk sediment

<sup>b</sup> core sediment

\* sampled in 2017 and 2018

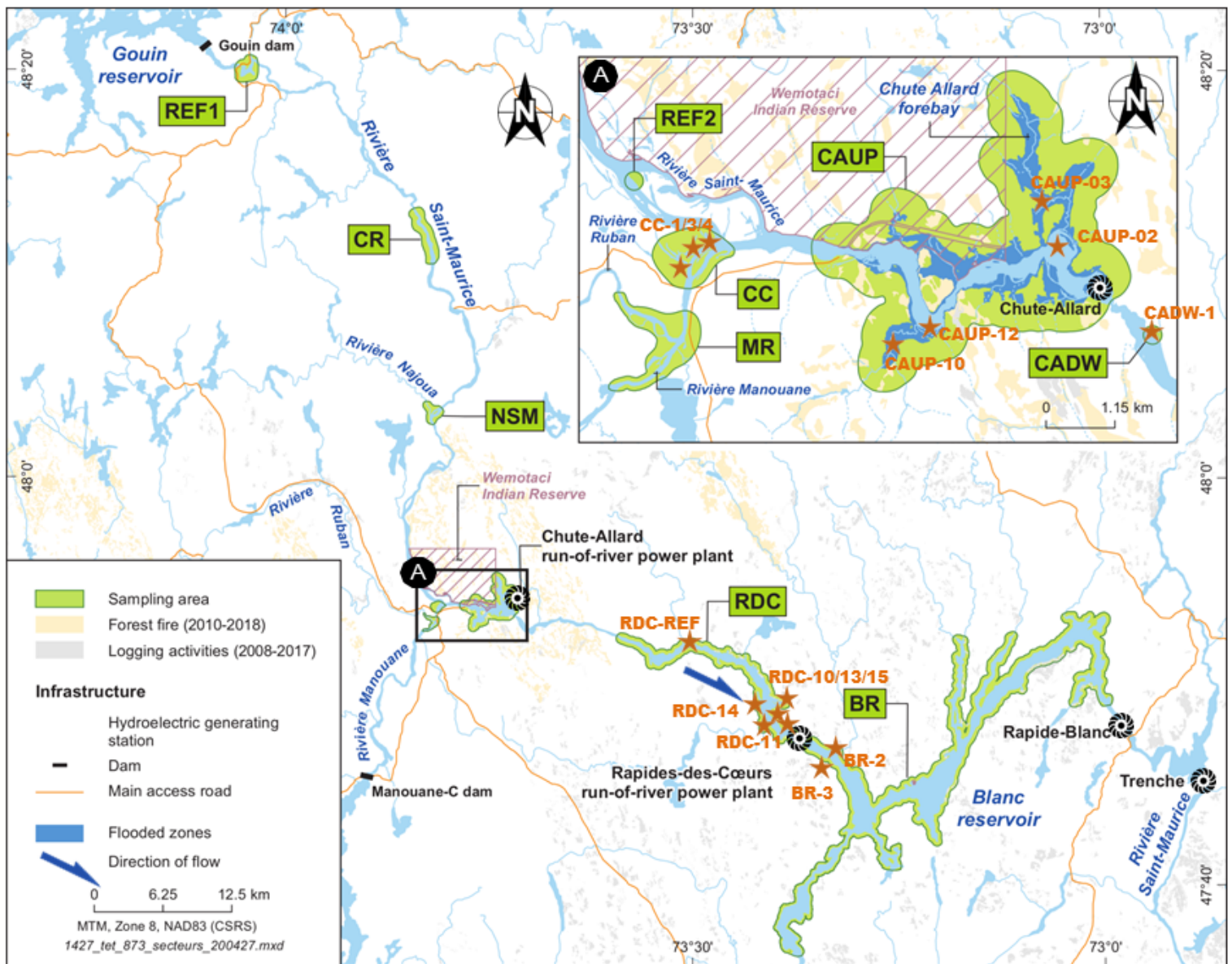
**Table S2.** THg and MeHg concentrations in the organic-rich layer of the soils of a natural forest, a logged forest and a burned forest surrounding the St. Maurice River.

Sample location	Soil layer (5 to 25 cm thick)	THg (mean ± sd)	MeHg (mean ± sd)
Natural forest	organic-rich	327 ± 17,8	0,25
Burnt forest	organic-rich	198,5 ± 105,8	0,78 ± 1,08
Logged forest	organic-rich	83,7± 29,2	0,13 ± 0,09

**Table S3.** Metagenomic data file include the query sequences from HgcA hmmsearch and their taxonomic assignation (Excel file attached)

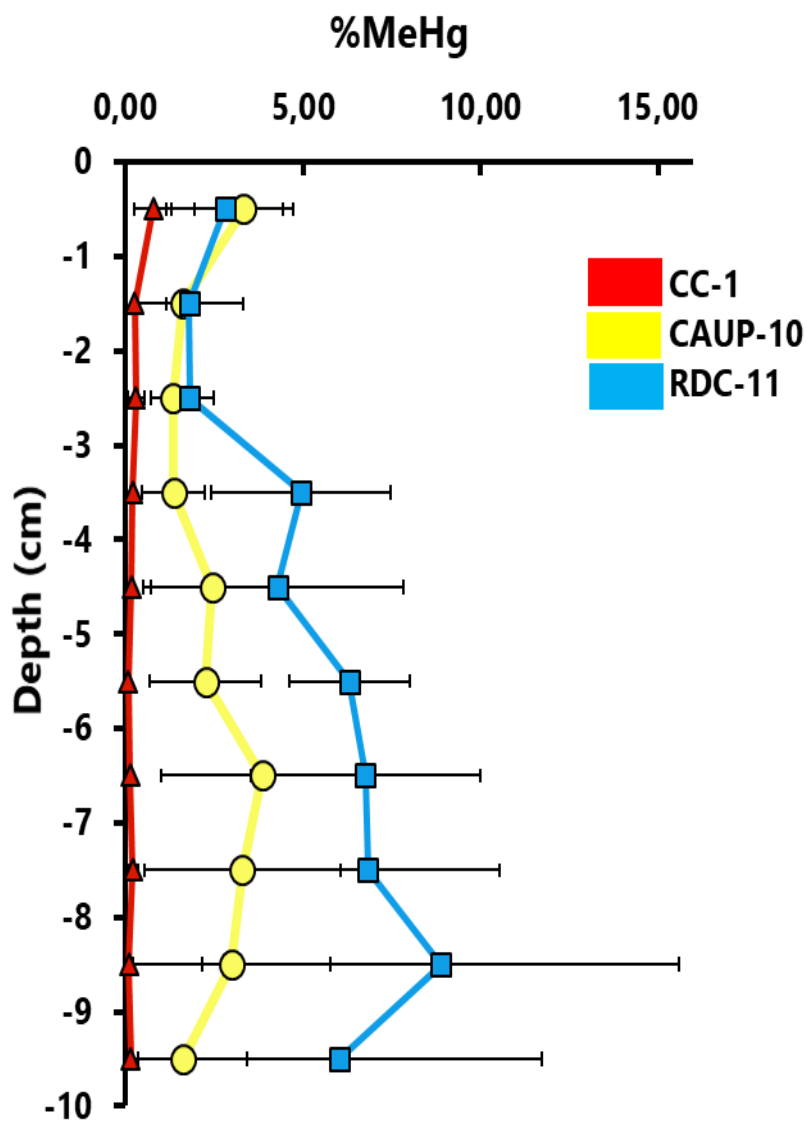


**Figure S1.** Sampling site locations in the subsection of the St. Maurice River between the Atikamekw reserve of Wemotaci, upstream and the Blanc Reservoir, downstream. The inset focuses on the sector of the Chute-Allard Run-of-River. CAUP stands for Chute-Allard Upstream, CADW for Chute-Allard Downstream, REF2 for a reference site, CC for the constructed channels;

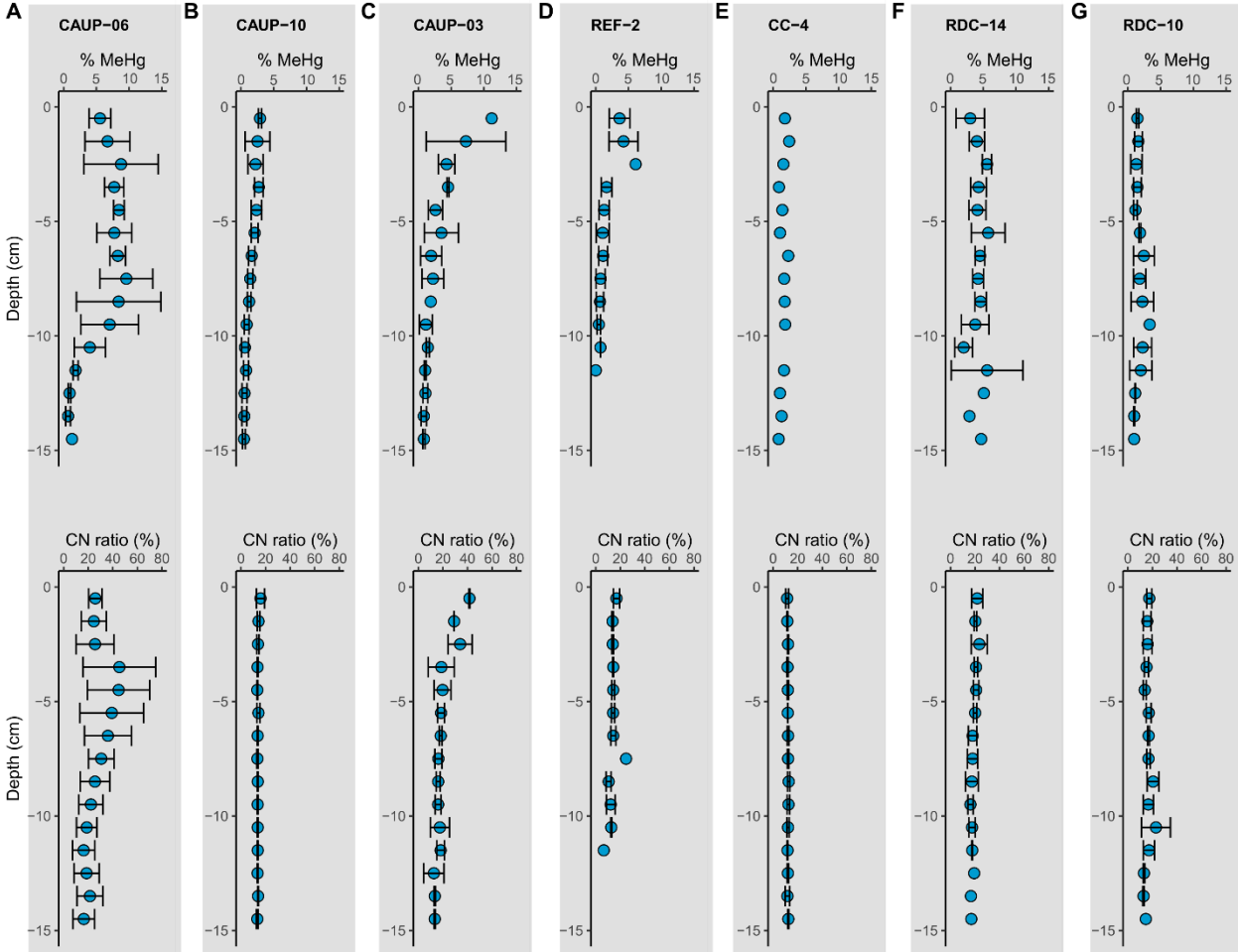


Document for information purpose only. For any other use, please contact Géomatique, Hydro-Québec Innovation, équipement et services partagés.

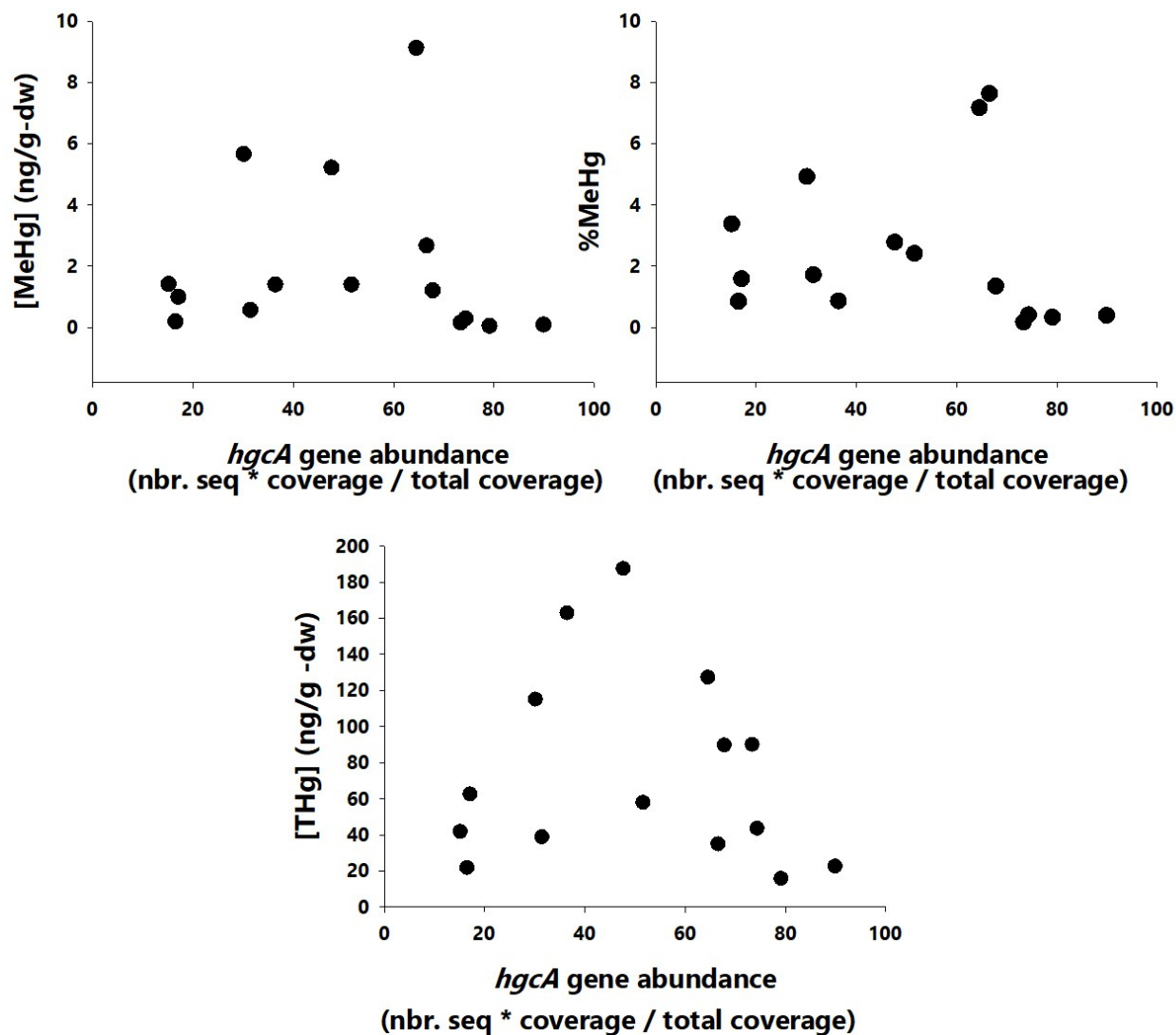
Figure S2. Depth profiles of the % MeHg in one site of each sector (CAUP, RDC and CC)



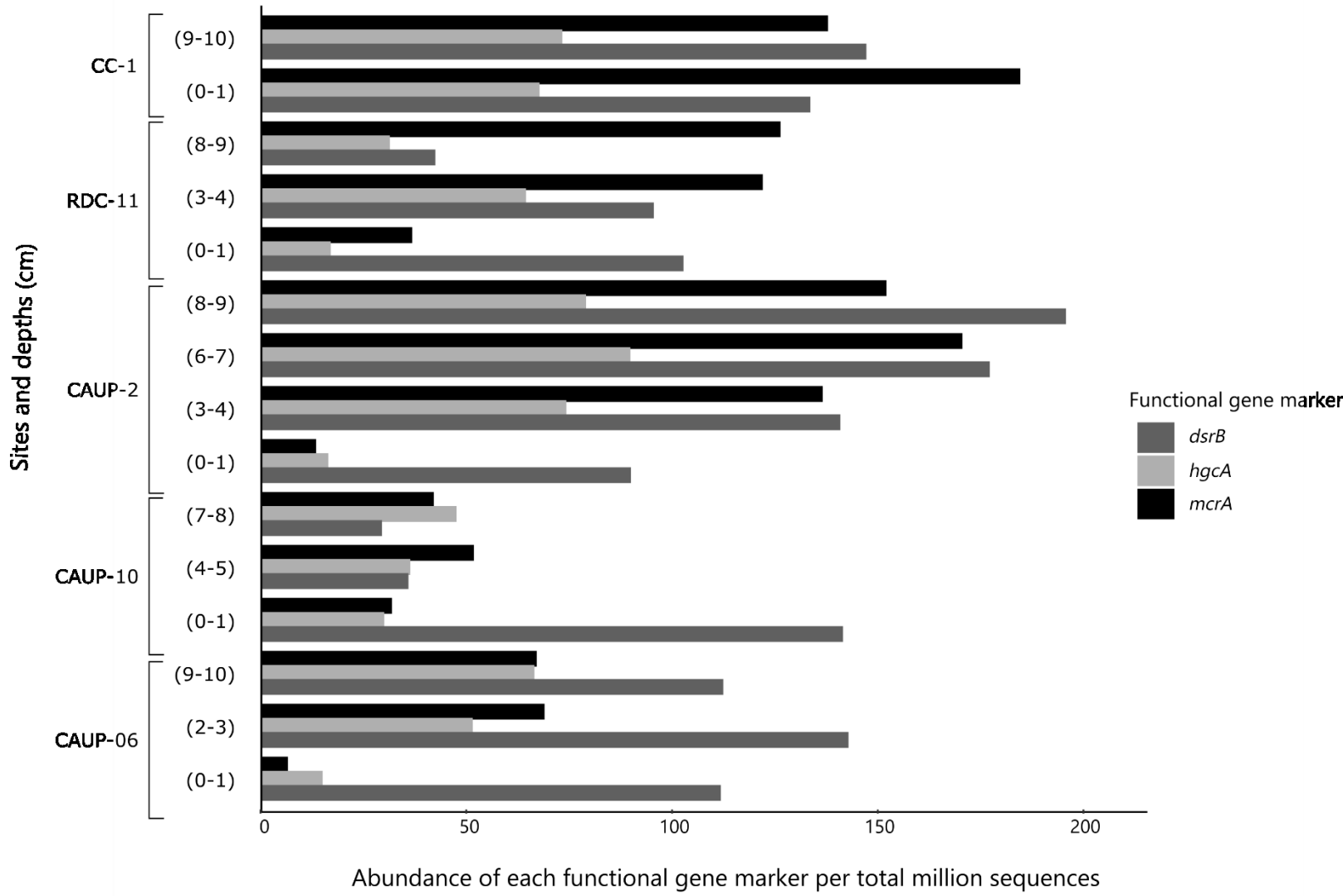
**Figure S3.** Depth profiles of the %MeHg and the C/N ratio in different sites from 2018 sampling year



**Figure S4.** Plot of the relation between MeHg, THg concentrations and %MeHg and *hgcA* gene abundance



**Figure S5.** Abundance in number of sequences of *hgcA*, *mcrA* and *dsrB* gene per millions sequences



**Figure S6.** Non Metric Multidimensional Scaling (NMDS) performed on each sites and sediment depth using Bray-Curtis Dissimilarity distance. Stress core=0.12

