

Université de Montréal

**Couplage variable du carbone et du mercure dans les sédiments des lacs boréaux au
fil des archives sédimentaires et entre les régions**

Par

Jessyca Guénette

Département de 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

Décembre 2023

© Jessyca Guénette, 2023

Université de Montréal
Faculté des études supérieures et postdoctorales

Ce mémoire intitulé

**Couplage variable du carbone et du mercure dans les sédiments des lacs boréaux au fil des archives
sédimentaires et entre les régions**

Présenté par

Jessyca Guénette

Sera évalué par un jury composé des personnes suivantes

Michel Labrecque

président-rapporteur

Jean-François Lapierre

directeur de recherche

Marc Amyot

co-directeur

Irene Gregory-Eaves

Membre du jury

Résumé

Les processus anthropiques et naturels modifient et régulent la concentration et le stockage du carbone (C) et du mercure (Hg) dans les sédiments des lacs boréaux. Cependant, la manière dont ces deux éléments sont couplés dans les sédiments de lacs largement répandus et la manière dont leurs concentrations, leur composition et leur couplage ont pu changer dans les archives sédimentaires restent mal comprises. Ici, nous avons mesuré la concentration de Hg et de C dans les sédiments de surface de 42 lacs (dont 5 lacs inondés par des barrages hydroélectriques) dans trois régions boréales du Québec et nous avons obtenu des carottes de sédiment de ~1m dans deux de ces régions, allant de la région de la Baie James (JB) à l'ouest jusqu'à la Côte-Nord à l'est. Nous avons constaté que la concentration de Hg total (THg) était plus élevée dans les sédiments récents (post-industriels), probablement en raison des perturbations anthropiques ainsi que du contexte environnemental et climatique. La concentration de THg augmente avec un pourcentage plus élevé de C total (%TC) dans les sédiments à l'intérieur des carottes de sédiments et entre elles, avec des pentes plus élevées pour les relations THg-%TC dans les sédiments récents. La fluorescence de la matière organique dissoute (MOD) dans l'eau interstitielle était un bon prédicteur du THg dans les carottes de sédiments JB, probablement en raison d'une affinité préférentielle et le co-transport du THg avec la matière organique de type humique. Il existe une variabilité inter-régionale de la concentration de THg et du pourcentage de matière organique (%OM) dans les sédiments de surface, avec une distinction inter-régionale (HSP, JB, VRD) liée au contexte géographique (par exemple, profondeur du lac, superficie, altitude, chimie de l'eau). Ces résultats suggèrent des niveaux de variation naturels et anthropiques en termes de concentration et de composition de la MO et du Hg s'accumulant dans les sédiments, avec une augmentation préférentielle de l'accumulation du Hg dans les sédiments récents qui est associée à des groupes spécifiques de MO d'origine terrestre. Les réponses des lacs aux changements futurs ne seront peut-être pas homogènes, et une meilleure compréhension des facteurs géographiques du stockage du carbone et du mercure dans les sédiments lacustres permettra d'améliorer la prévision de ces éléments imparfaitement couplés au niveau des bassins versants.

Mots-clés : Archives sédimentaires, carbone, mercure, lacs boréaux, variabilité temporelle, couplage, inter-régional, facteurs environnementaux.

Abstract

Anthropogenic and natural processes modify and regulate carbon (C) and mercury (Hg) concentration and storage in boreal lakes sediments. However, how these two elements are coupled in sediments of widely distributed lakes and how their concentrations, composition and coupling may have changed over sediment records remain poorly understood. Here, we measured the concentration of Hg and C in surface sediments of 42 lakes (including 5 lakes flooded by hydro-electric damming) in three boreal regions of Quebec and further obtained ~1m sediment records in two of these regions, ranging from the James Bay (JB) area to the west to the Cote-Nord area to the east. We found that total Hg (THg) concentration was higher in recent sediments (post-industrial), likely because of anthropogenic disturbance as well as environmental and climatic context. THg concentration increased with a higher percent total C (%TC) in sediments within and among sediment cores, with higher slopes for the THg-%TC relationships for recent sediments. Porewater dissolved organic matter (DOM) fluorescence was a good predictor of THg in JB sediment core, likely because of a preferential affinity and co-transport of THg with humic-like material. There was inter-regional variability in THg concentration and percent organic matter (%OM) in surface sediment with inter-regional distinction (HSP, JB, VRD) related to geographic context (e.g. lake depth, area, elevation, water chemistry). These results suggest natural and anthropogenic levels of variation both in terms of the concentration and composition of OM and Hg accumulating in sediments, with a preferential increase in Hg accumulation in recent sediments that is associated with specific groups of terrestrial-derived OM. Lake responses to future changes may further not be homogeneous, and a better understanding of the geographic drivers of C and Hg storage in lake sediments will help improve prediction of these imperfectly coupled elements at the watershed level.

Keywords: Sediment records, carbon, mercury, boreal lakes, temporal variability, inter-regional, environmental drivers

Table des matières

RÉSUMÉ	3
ABSTRACT	4
TABLE DES MATIÈRES	5
LISTE DES TABLEAUX	7
LISTE DES FIGURES	8
LISTE DES SIGLES ET DES ABRÉVIATIONS	10
REMERCIEMENT	13
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION GÉNÉRALE	14
1.1 PRÉAMBULE	14
1.2 CARBONE ET MATIÈRE ORGANIQUE	15
<i>1.2.1 Contribution, transport et destin du carbone dans les sédiments</i>	<i>15</i>
<i>1.2.2 Régulateurs environnementaux</i>	<i>16</i>
<i>1.2.3 Perturbations historiques</i>	<i>17</i>
1.3 LE MERCURE	19
<i>1.3.1 Contribution, transport et destin du mercure dans les sédiments</i>	<i>19</i>
<i>1.3.2 Régulateurs environnementaux</i>	<i>20</i>
<i>1.3.3 Perturbations historiques</i>	<i>21</i>
1.4 COUPLAGE CARBONE-MERCURE	22
<i>1.4.1 Liaison carbone-mercure</i>	<i>22</i>
<i>1.4.2 Accumulation Hg-C et découplage</i>	<i>23</i>
1.5 PROBLÉMATIQUE & OBJECTIFS	25
CHAPITRE 2 : VARIABLE COUPLING OF CARBON AND MERCURY IN BOREAL LAKE SEDIMENTS OVER SEDIMENT RECORDS AND AMONG REGIONS	27
2.1 CONTRIBUTION DES AUTEURS	27
2.2 ABSTRACT	28
2.3 INTRODUCTION	28
2.4 METHODS	31
<i>2.4.1 Study area</i>	<i>31</i>

2.4.2 <i>Sampling</i>	33
2.4.3 <i>Water analyses</i>	33
2.4.4 <i>Sediments analyses</i>	34
2.4.5 <i>Statistical analyses</i>	35
2.5 RESULTS	36
2.5.1 <i>Temporal and regional pattern in carbon and mercury concentration in sediment profiles</i>	36
2.5.2 <i>Coupling of carbon and mercury concentration in sediments over time</i>	38
2.5.3 <i>Link between carbon composition and mercury concentration in sediments</i>	39
2.5.4 <i>Inter-regional patterns in surface sediments composition in response to water chemistry and lake properties</i>	41
2.6 DISCUSSION	42
2.6.1 <i>Recent increase in mercury concentration despite stable carbon and Hg-C coupling</i>	42
2.6.2 <i>Relationship between mercury concentration and sediment composition</i>	44
2.6.3 <i>The effect of geographic properties on organic matter and mercury concentration at the inter-regional scale</i>	46
2.6.4 <i>Conclusion</i>	47
2.6.5 <i>Acknowledgements</i>	47
2.7 SUPPLEMENTARY MATERIAL	48
CHAPITRE 3 : CONCLUSION	49
3.1 RETOUR SUR LES OBJECTIFS	49
3.2 RECHERCHE FUTURE ET IMPLICATIONS	52
RÉFÉRENCES	54

Liste des tableaux

Table 2. 1 : Summary of the mean chemical and physical properties in the lakes from HSP (n=10), JB (n=15) and VRD (n=17).....	42
--	----

Liste des figures

- Figure 1. 1 :** Ligne de temps des périodes pré-industrielle et post-industrielle, incluant les principales perturbations d'origine anthropique qui pourraient affecter les archives sédimentaires des lacs boréaux. 19
- Figure 1. 2 :** Schéma simplifié des différents destins et formes du mercure et carbone dans l'eau et sédiments d'un système lacustre. 23
- Figure 1. 3 :** Schéma conceptuel de l'influence de la dominance des différentes sources de C sur la minéralisation (ou mobilisation) versus la séquestration, ainsi que sur le couplage C-Hg (encadré jaune, ratio Hg : MOP), dans les sédiments lacustres, en partant des entrées dans la colonne d'eau, puis dans les sédiments récents, puis dans les sédiments historiques. La grosseur des flèches représente les proportions de Hg (rouge) et MO (vert, orange) qui sont transportées. La dominance des entrées de MO terrestre (MO_t, en orange) montre une séquestration préférentielle, et une plus grande accumulation de Hg (co-transport). La dominance des entrées de MO algal (MO_a, en vert) montre une minéralisation préférentielle. 24
- Figure 1. 4 :** Schéma conceptuel de l'influence du régime de respiration sur la minéralisation (ou mobilisation) versus la séquestration, ainsi que sur le couplage C-Hg (encadré jaune, ratio Hg : MOP), dans les sédiments lacustres, en partant des entrées dans les sédiments récents, puis dans les sédiments historiques. La grosseur des flèches représente les proportions de Hg (rouge) et MO (gris) qui sont transportées. Un mode de respiration oxygène montre une minéralisation préférentielle du C vers sa forme CO₂, tandis que le Hg est adsorbé avec le Fe ou le Mn (encadré bleu). La réduction (et mobilisation) du Fe et Mn (encadré bleu) en condition anoxique libère le Hg, impliquant des taux de mobilisation du Hg (accompagné du C sous la forme CH₄) plus élevés. 25
- Figure 2. 1 :** Sampling site of 42 boreal lakes of 3 regions in the province of Quebec in Canada. The sampled sites of Vérendrye (VRD) are contained in the blue box (47.23°N, -76.78°W). Lakes from Havre-Saint-Pierre (HSP) are represented by the dots in the yellow box (50.63°N, -63.27°W) and James Bay (JB) sampled sites are shown in the purple box (52.13°N, -75.72°W). 32
- Figure 2. 2 :** Sediment vertical profiles of (a) %TC, (b) TC:TN and (c) THg mean concentrations of 10 lakes from Havre-Saint-Pierre (HSP, in yellow) and 15 lakes from James Bay (JB, in purple), with shaded zones representing standard error of the calculated mean. Subsamples were averaged for each cm in the first 10 cm. For samples deeper than 10 cm, average values were calculated using a 5 cm interval. 37
- Figure 2. 3 :** Boxplot of (a) %TC, (b) TC:TN, and (c) THg mean concentration of the recent (first 5 cm) and historic (5.5 cm and deeper layers) sediments across all cores from HSP and JB. Samples include two and three flooded lakes (in blue) from La Romaine and Paix-des-Braves reservoir, respectively. Legend on panel (c) further differentiates sample categories. Each box represents the interquartile range including the median (line) with a perpendicular line outside the box, which ends with the last value observed within a 1.5 interquartile range of the 1st and 3rd quartiles. For each panel, letters above each boxplot indicate significant difference ($p < 0.01$) between the groups (region and age); groups with no common letter are considered significantly different. 38
- Figure 2. 4 :** Statistical relationships between THg concentration and %TC (a) across all depths of sediment cores in 10 lakes from HSP (yellow) and 15 lakes from JB (purple) and (b) all average values of the first 5 cm ("Recent", green) and the average value of the historic sediments (5.5 cm and deeper, red) for both HSP and JB combined. 39

Figure 2. 5 : Principal component analysis (PCA) of sediment properties (THg, %TC, TC:TN) for all sediments depths (core subsamples) of the 25 lakes (one core by lake) from the two regions mentioned, which all subsample within a core (intra-core) has the same color. The PCA shows the first two axis components, which explains most of the variation. 39

Figure 2. 6 : Relationship between TC:TN (a, b) or THg (c, d) concentration and PARAFAC model components (%C3, in brown, often interpreted as humic-like components and %C5, in green, usually associated to protein-like components) applied to sediment porewater in the 13 sediment cores from JB that have been extruded in the field. Each point represents either the average value of recent sediment (the first 5 cm) or historic sediment (6 to 10 cm) for each core. 40

Figure 2. 7 : (a) Partial least square regression (PLS) of %OM and THg in the surface sediment (orange arrows) of the 42 lakes across JB (purple), HSP (yellow), and VRD (blue) as a function of environmental (predictor, black arrows) variables. Predictors are water chemistry variables (aqueous dissolved organic carbon ($DOC_{(aq)}$), aqueous THg ($THg_{(aq)}$), aqueous total nitrogen ($TN_{(aq)}$), aqueous percent oxygen saturation ($\%DO_{(aq)}$), aqueous $pH_{(aq)}$) and physical variables (lake area (LA), max depth (Zmax), and lake altitude (Alt)). (b) is the regression coefficient for all variables divided into physical and water chemistry components. Red represents the coefficients that are related to the THg variable in the surface sediment, while gray represents the variables explaining the %OM variability in the surface sediment. 41

Figure S 1 : Statistical relationships between THg concentration and (a) %OM (b) TC:TN across all depths of sediment cores in 10 lakes from HSP (yellow) and 15 lakes from JB (purple). 48

Figure 3. 1 : Schéma conceptuel du couplage Hg-C (représenté par le ratio Hg : MOP, encadré jaune) dans les sédiments récents et historiques. La grosseur des flèches représente les proportions de Hg (rouge) et MO (vert, orange) qui sont transportées. La dominance des entrées de MO terrestre (MOt, en orange) montre une séquestration préférentielle, et une plus grande accumulation de Hg (co-transport). Les faibles entrées de MO algale (MOa, en vert), ainsi qu'une portion des apports terrestres (MOt) montrent une mobilisation préférentielle dans les sédiments récents (où l'activité microbienne est plus élevée), menant ainsi à une perte disproportionnée de MO et à un ratio Hg : MOP plus grand dans les sédiments récents. 51

Liste des sigles et des abréviations

HSP : Havre-Saint-Pierre

JB : James-bay

VRD : Vérendrye

% : percent

± : plus ou moins

C: carbone

CO₂ : dioxyde de carbone

CH₄ : méthane

¹⁴C: radiocarbon

TC: total carbon

OM: organic matter

OM_a: *algal* organic matter

OM_t: *terrestrial* organic matter

DOM: dissolve organic matter

POM: particulate organic matter

POM_t: *terrestrial* particulate organic matter

POM_a: *algal* particulate organic matter

DOC: dissolved organic carbon

DOC_(aq): dissolved organic carbon aqueous (in water)

DOM_f: *fluorescent* dissolved organic matter

DOM_c: colored dissolved organic matter

PARAFAC: analyse de facteurs parallèles (PARAllel FACtor analysis)

Hg: mercury

Hg(0): elemental mercury

Hg(II): inorganic mercury

MeHg: methylmercury

THg: total mercury

THg_(aq): total mercury aqueous (in water)

C:N: carbon to nitrogen ratio

TC:TN: total carbon to total nitrogen ratio
Hg : C: mercury to C ratio
LA: lake area
WA: watershed area
Zmax: max depth
ALT: altitude (elevation)
DO: dissolved oxygen
DO_(aq): dissolved oxygen aqueous (in water)
TN: total nitrogen
TDN: total dissolved nitrogen
TN_(aq): total nitrogen aqueous (in water)
pH_(aq): pH aqueous (in water)
Mn: manganese
Fe: fer/iron
ANOVA: analysis of variance
ANOVA two ways: analysis of variance with two factors
ANCOVA: analysis of the covariance
PCA: component analysis
PLSR: partial least square regression
OLS : ordinary least square regression
R²: adjusted coefficient of determination
P: p-value
RSD: relative standard deviation
MR: mean recovery
LOI : lost on ignition
BP: before present
YSI : Yellow spring instrument

À monsieur Chicouane et ses énigmes

Remerciement

Je tiens à remercier particulièrement mon superviseur Jean-François Lapierre, pour son support infini tout au long de mon parcours. Merci de toujours être à l'écoute, compréhensif et plein de ressources. Tu as transmis une belle philosophie d'entraide, d'inclusivité à ton laboratoire accueillant et tes étudiants sont chanceux de t'avoir en tant que directeur. Je me compte chanceuse d'avoir eu également Marc Amyot en tant que codirecteur qui a toujours été présent et surtout très impliqué dans mon projet. Merci pour tes nombreux conseils et merci de m'avoir accueillie dans ton laboratoire. J'ai été chanceuse de travailler sur un sujet passionnant et d'avoir participé à cette aventure incroyable dans lequel j'ai pu voir des paysages à couper le souffle, faire des rencontres intéressantes, partager mon projet, etc. Merci à vous deux de m'avoir donné cette opportunité dans laquelle j'ai grandi, appris et je me suis épanouie, non seulement en tant que scientifique, mais aussi en tant que personne.

Merci au labo Lapierre, merci à Mahmud Hassan, Kuang Jin, Adrien Simonet pour toute l'aide et le soutien apporté sur le terrain, pour les analyses et au laboratoire. Merci à Stéphanie Shousha d'avoir éveillé ma curiosité pour la limnologie et la maîtrise en recherche. Un grand merci à Mathilde Bélair pour tous les fous rires, toute la préparation, toute la logistique, l'échantillonnage, merci pour toutes les longues journées de travail qui se terminais avec un petit verre. Merci à Maude Camiré, pour avoir embarquée (et probablement amplifiée) dans nos folies peu de temps après. Merci à vous deux pour tous nos grandes discussions et questionnements de sciences et pour votre support moral. Merci à Sepideh Chokhachi Baradaran pour nos campagnes d'échantillonnage, merci d'avoir aidé à améliorer mon anglais, merci pour nos discussions de science et pour avoir compris et partager les mêmes difficultés. Merci à Annie Tamalavage qui a été pour moi une mentore en sédiments, mais aussi ma mentore de vie. Peu importe les mauvaises journées, Annie arrivait avec des arguments convaincants pour me prouver que tout allait bien et allait bien aller. Merci pour avoir partagé tes connaissances et pour nos nombreux brainstorms. Merci pour ta bonne humeur, ton enthousiasme et tous les discours d'encouragement.

Merci à Dominic Bélanger pour toute l'aide dans les nombreuses analyses de laboratoire et pour toutes tes histoires et ton sens de l'humour, l'ambiance n'aurait pas été la même sans toi.

Merci à ma famille qui m'a toujours soutenue dans mes études et encouragée.

Chapitre 1 : Introduction Générale

1.1 Préambule

Les paysages boréaux contiennent plusieurs ressources naturelles telles que de nombreuses forêts, lacs et rivières. Cette zone permet, grâce à sa complexité, la régularisation, l'approvisionnement et le support de plusieurs services écosystémiques (Brandt et al., 2013). Dans un contexte où les changements d'origine anthropique modifient le paysage et le climat de façon perpétuelle et grandissante, il est d'une grande importance de bien connaître le fonctionnement des paysages boréaux, ainsi que de comprendre les répercussions de ces changements sur les écosystèmes qu'ils contiennent. Les écosystèmes lacustres représentent une fraction essentielle de la zone boréale. C'est dans ce biome que l'on trouve la plus grande quantité de lacs cumulant les plus vastes superficies (Clayer et al., 2020). Le fonctionnement des lacs boréaux ainsi que leurs régulateurs sont particulièrement intéressants, entre autres pour leurs rôles dans les cycles biogéochimiques (Brandt et al., 2013). Par exemple, les cycles biogéochimiques du carbone (C) et du mercure (Hg) sont affectés par différents processus naturels et anthropiques qui modifient ou régulent leurs dynamiques, que ce soit dans les écosystèmes terrestres, aquatiques ou encore dans les sédiments lacustres. Il est d'ailleurs très probable que ces processus aient changé au cours du temps. L'accumulation du C et du Hg dans les sédiments des lacs boréaux provient de sources aquatiques et terrestres qui sont affectées par ces divers processus et perturbations, ce qui en fait des témoins idéaux des changements du paysage (Gros et al., 2023). Le but principal de ce projet est donc de mieux comprendre la dynamique du C et du Hg dans les sédiments des lacs boréaux, sur un gradient spatial et temporel. Pour y arriver, il est d'abord nécessaire de comprendre comment certains facteurs environnementaux (morphologie, nutriments, matière organique, etc.) ou encore certaines perturbations (réservoir hydroélectrique, changements climatiques, industrialisation) affectent l'accumulation du C et du Hg dans les sédiments, puis de comprendre comment le C et le Hg sont liés (transport, couplage) dans les écosystèmes aquatiques. Ces informations générales sur les concentrations de C et Hg dans les sédiments permettent de mieux cerner certains aspects méconnus de l'influence des variations temporelles et spatiales sur les concentrations de C et de Hg. Par exemple, les variations temporelles du C et du Hg sont largement étudiées dans la littérature, mais les archives sédimentaires des lacs boréaux ont rarement été comparées sur une grande échelle (i.e. inter-régional), ou encore incluant des lacs ennoyés par des réservoirs hydroélectriques. Les archives sédimentaires pourraient d'ailleurs avoir des réponses variées face aux perturbations historiques (réservoir, changements climatiques, industrialisation, etc.) et cette variation spatiale pourrait en partie être expliquée par des facteurs environnementaux (morphologie, chimie, matière

organique, etc.). De plus, l'influence des variations temporelles et spatiales sur la force du couplage entre le C et de Hg dans les sédiments est moins abordée dans la littérature.

Ce mémoire expose les dynamiques spatiales et temporelles du C et du Hg dans les sédiments lacustres boréaux en trois sections (Chapitres). Le premier chapitre est une introduction générale qui montre l'état des connaissances sur le sujet, sous forme de revue littéraire. C'est dans ce chapitre que les différents destins du C et Hg dans les sédiments selon différents facteurs environnementaux et perturbations sont présentés, suivis de la problématique et des objectifs de ce mémoire. Le deuxième chapitre, qui est présenté sous forme d'article scientifique en anglais, démontre concrètement les différences temporelles (archives sédimentaires, variation intra-lac) et spatiales (variation inter-régions, inter-lacs) dans les concentrations et la composition de C et Hg de lacs boréaux échantillonnés dans trois régions du Québec, pour ainsi répondre à des objectifs spécifiques. Le troisième chapitre illustre les résultats de l'étude et leurs implications ainsi que des orientations possibles pour de futures recherches.

1.2 Carbone et matière organique

1.2.1 Contribution, transport et destin du carbone dans les sédiments

Les sédiments des lacs boréaux sont d'importants contributeurs dans la séquestration globale du C (Anderson et al., 2020a). Ils représentent des zones d'accumulation de particules de matière organique (MO) ou inorganique qui sont transportées par l'eau, l'air et l'érosion (de Morais et al., 2021). Ces particules ont des propriétés chimiques et physiques variables et celles-ci sont propices à réagir avec les nombreux microorganismes qui sont présents dans les sédiments (de Morais et al., 2021), ce qui contribue de façon importante au cycle du carbone (Xenopoulos et al., 2021). Il est d'ailleurs possible de comprendre les changements biogéochimiques, le transport et la formation de la MO grâce à ses propriétés qui sont préservées dans les sédiments (Hur et al., 2014). L'origine de la MO est soit allochtone, lorsqu'elle provient de produit terrestre en amont du bassin versant, ou encore, autochtone, lorsqu'elle provient des algues, des macrophytes ou de leur dégradation microbienne (Hur et al., 2014). Elle provient donc de différentes formes de détritiques des organismes aquatiques ou terrestres et contient plusieurs éléments, dont le carbone organique (CO), mais aussi d'autres éléments tels que du soufre (S) de l'hydrogène (H), du phosphore (P) et de l'azote (N) (Xenopoulos et al., 2021). D'ailleurs, le CO dans l'eau est majoritairement sous sa forme dissoute (COD), tandis que les sédiments sont dominés par sa forme particulaire (COP) (Cole et al., 2007). Les sédiments lacustres sont considérés comme un des plus grands puits de C (Heathcote et al., 2015), particulièrement dans

les paysages boréaux (Chmiel et al., 2015). Ils sont également une source et un puits de différents nutriments et contaminants. (Hur et al., 2014). Dans l'eau, le COD participe à plusieurs processus dans les lacs boréaux, tels que la floculation des substances chimiques, l'approvisionnement d'énergie vers les chaînes alimentaires microbiennes, l'atténuation de la pénétration de la lumière ainsi que certaines réactions photochimiques (Schindler et al., 1997). En plus de participer à beaucoup d'activités des lacs boréaux, le C d'un écosystème est également affecté par différents régulateurs du milieu. Il importe de mieux comprendre le destin et le transport du C jusqu'aux sédiments, ainsi que les différents facteurs environnementaux, perturbations et événements historiques qui vont affecter son accumulation dans les sédiments.

Le C qui passe d'un milieu terrestre vers un milieu aquatique va principalement être transporté vers l'océan, émis dans l'atmosphère après minéralisation, ou encore être stocké dans les sédiments (Cole et al., 2007; Ferland et al., 2014; Heathcote et al., 2015). Arrivé aux sédiments, le C est soit séquestré à long terme ou transféré vers la colonne d'eau (fig. 1.2). En effet, le C qui n'est pas séquestré est perdu par minéralisation en CO₂, ou transformé en méthane (CH₄) en conditions anoxiques (fig. 1.2, fig. 1.4). Ces derniers sont deux gaz à effet de serre qui originent principalement des sédiments lacustres (Clayton et al., 2020; Ferland et al., 2014). Ces formes plus mobiles sortent plus facilement des sédiments, surtout dans les sédiments récents, pour être diffusées dans la colonne d'eau ou encore être utilisées par des organismes (Gälman et al., 2008; Isidorova et al., 2016).

1.2.2 Régulateurs environnementaux

Différentes conditions environnementales affectent le destin et transport du C dans les sédiments lacustres. Par exemple, la minéralisation du C est plus propice si le temps d'exposition à l'oxygène est plus grand (Isidorova et al., 2016; Sobek et al., 2009) ou encore si la température est plus élevée (Gudasz et al., 2010). Une hausse de la température pourrait également favoriser l'enfouissement du C plutôt que sa minéralisation (Heathcote et al., 2015), ce qui est contraire à ce que Gudasz et al. (2010) avaient démontré. La végétation du bassin versant influence également l'accumulation de C, entre autres en régulant l'érosion et l'écoulement vers les lacs. Par exemple, les forêts de conifères produisent peu de litière, ce qui favorise l'écoulement du C vers les milieux aquatiques (Houle et al., 2020). Lorsque le bassin versant contient plus de forêts décidues, l'accumulation de C sera plus faible, tandis que les milieux humides favorisent sa séquestration. Les forêts décidues vont en effet limiter l'érosion et ainsi réduire les entrées de C vers le milieu aquatique. À l'inverse, les bassins versants qui contiennent une fraction importante de milieux humides sont des sources importantes de C allochtone terrestre et sont très productifs, ce qui augmente les concentrations de COD dans l'eau, puis dans les sédiments (Clow et al., 2015).

D'autres facteurs tels l'origine, la concentration, et la composition de la MOD sont également d'importants acteurs dans le destin du C. Ils affectent l'atténuation de la lumière, la disponibilité des nutriments et même le transport de certains contaminants (Ishii & Boyer, 2012), ce qui aura des impacts potentiels sur la préservation de C dans les sédiments. Par ailleurs, la séquestration du C dans les sédiments est favorisée par les apports de MO allochtone puisqu'ils possèdent davantage de molécules résistantes aux processus anaérobiques (plus récalcitrant : plus de matière humique, chaîne aliphatique et lignine) ce qui réduit sa dégradation (fig. 1.3) (Gudasz et al., 2012; Guillemette et al., 2017; Sobek et al., 2009). À l'inverse, les apports de MO autochtone sont plus réactifs et facilement assimilés par les bactéries et donc moins propices à l'enfouissement dans les sédiments (fig. 1.3) (Isidorova et al., 2016; Sobek et al., 2009). La source de C des lacs boréaux est majoritairement terrestre, ce qui les rend donc propices à la séquestration du C, surtout pour les lacs petits et profonds qui possèdent souvent des taux de sédimentation plus élevés (Ferland et al., 2014). Par contre, avec les changements climatiques, certains lacs polymictiques (non stratifiés, souvent peu profonds) ont une sensibilité plus élevée, qui se traduirait en une augmentation du taux de séquestration du C (Edlund et al., 2022). Bien que le COP terrestre dans l'eau contribue majoritairement à l'accumulation du C dans les sédiments, le COD d'origine terrestre, via sa floculation en COP, est aussi un précurseur de la sédimentation et séquestration du C dans les sédiments (von Wachenfeldt & Tranvik, 2008). Certains métaux, par exemple le fer, ont le potentiel de s'associer au COD, ce qui facilitera leurs co-floculations (Isidorova et al., 2016). Somme toutes, les propriétés du lacs et du bassin versant, ainsi que la chimie de l'eau des lacs boréaux sont d'importants facteurs qui influencent le destin et le transport du C.

1.2.3 Perturbations historiques

Certaines perturbations peuvent également modifier le paysage et ainsi changer les apports en MO d'un milieu aquatique (fig. 1.1). La construction de barrage hydroélectrique en est un très bon exemple. Le cycle du C, ainsi que la mobilisation de nutriment et métaux qui l'accompagnent, sont connus pour être accélérés par les inondations de la matière organique dues à l'installation de réservoir (De Bonville et al., 2020), ce qui occasionne également une grande accumulation de C dans les sédiments (Tranvik et al., 2018). En effet, puisque l'oxygène est moins disponible, que les taux de sédimentation sont plus grands et que le C est principalement d'origine terrestre, la séquestration de C est grandement favorisée dans les réservoirs (Mendonça et al., 2017). De plus, le stockage et le transport de l'électricité nécessitent l'installation de lignes de transmission ainsi qu'un déboisement, ce qui augmente le ruissellement des territoires environnants (Webster et al., 2015).

D'autres perturbations historiques, ou changements du territoire sont propices à changer la dynamique des flux de C. Les taux de sédimentation dans les régions boréales sont en augmentation depuis plus d'une centaine d'années, soit depuis la révolution industrielle (Baud et al., 2022; Jenny et al., 2019). Ces augmentations sont dues à plusieurs changements d'origine anthropique. Par exemple, les hausses des dépositions d'azote (N) vont favoriser la disponibilité des nutriments, la productivité des forêts et la séquestration du C dans les sols du bassin versant (Anderson et al., 2020a; Anderson et al., 2020b). Ajoutant le fait que les changements du couvert végétal (i.e déforestation) sont un facteur important qui contrôle l'érosion des sols (Jenny et al., 2019), le transfert du carbone vers les milieux aquatiques sera facilité, favorisant l'accumulation dans les sédiments (Heathcote et al., 2015; Jenny et al., 2019). Plus récemment, les dernières décennies (environ 30 ans) montrent une augmentation des concentrations de C dans l'eau des régions tempérées et boréales du nord. Cette augmentation est causée en partie par des perturbations telles que les changements climatiques. En effet, une augmentation de la température, des précipitations, de l'érosion, de la concentration de CO₂ dans l'air ainsi que la diminution des dépositions de sulfate augmentent la quantité de MOD qui quitte le milieu terrestre vers les lacs. C'est d'ailleurs ce phénomène qui explique l'augmentation du carbone organique dissous (COD) qui cause par la suite un brunissement grandissant des lacs boréaux (Heathcote et al., 2015; Isidorova et al., 2016; Solomon et al., 2015; Tranvik et al., 2018). La perte de clarté de l'eau par le brunissement ou par l'eutrophisation, additionnée à l'augmentation de la température de l'eau de surface, pourrait induire une plus longue période de stratification, favorisant des conditions anoxiques et une température plus froide dans l'hypolimnion (eau profonde), ce qui favorisera la séquestration du carbone et sa mobilisation vers la colonne d'eau sera principalement possible par méthanogenèse (Bartosiewicz et al., 2019).

Certaines propriétés du bassin versant ont le potentiel de faciliter les augmentations de COD dans les lacs. En effet, les lacs dont le bassin versant du lac est petit, ou qui contient une grande proportion de conifères, réagissent plus rapidement aux changements dans les flux de C et l'augmentation du C dans l'eau sera plus marquée dans le temps (Houle et al., 2020), ce qui pourrait se refléter dans les sédiments. De façon générale, les changements temporels ont diverses conséquences, dont l'augmentation de la séquestration du C dans les sédiments, ainsi que l'augmentation de la séquestration de certains contaminants comme le mercure qui est connu pour interagir fortement avec la MOD (Isidorova et al., 2016).

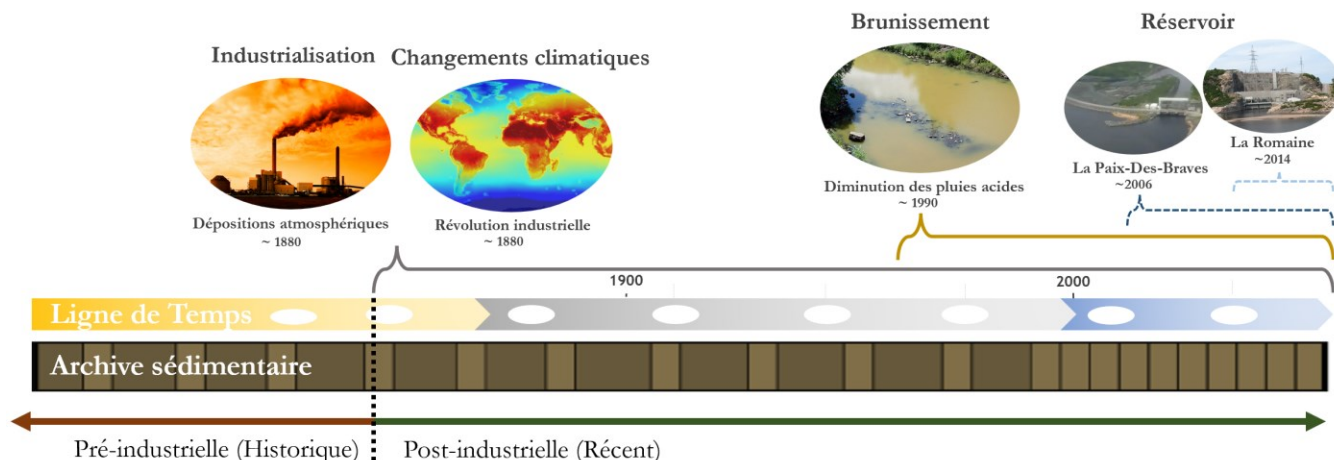


Figure 1. 1 : Ligne de temps des périodes pré-industrielle et post-industrielle, incluant les principales perturbations d'origine anthropique qui pourraient affecter les archives sédimentaires des lacs boréaux.

1.3 Le mercure

1.3.1 Contribution, transport et destin du mercure dans les sédiments

Le mercure (Hg) est un métal qui existe sous plusieurs formes dans l'environnement et qui peut voyager dans l'atmosphère, pour ensuite être déposé sur le sol ou dans l'eau (Cohen et al., 2004 ; Domagalski et al., 2016). Lorsqu'il se retrouve dans un écosystème aquatique, le Hg est généralement inorganique et celui-ci est parfois dissous dans l'eau, associé avec les sédiments en suspension ou encore directement dans les sédiments du fond où il s'accumule (Cohen et al., 2004). L'accumulation du mercure, sa re-suspension, ou encore sa transformation dans les sédiments est très variable et dépend de différents facteurs de régulation dans l'écosystème. Le transport du Hg vers les sédiments est d'ailleurs affecté par ces régulateurs environnementaux ou par des événements historiques qui pourraient altérer son destin ou son accumulation dans les sédiments.

Les dépositions atmosphériques issues de la combustion du charbon, les mines, les rejets urbains, agricoles et industriels, ainsi que l'érosion de matériel géologique, sont les principaux apports en Hg vers les milieux aquatiques (Domagalski et al., 2016). Une fois dans l'eau, le Hg peut soit être réduit et reprendre sa forme élémentaire qui est plus volatile et être transféré dans l'atmosphère, ou encore, s'accumuler dans les sédiments (fig. 1.2) (Cohen et al., 2004). Dans les sédiments, le Hg peut soit être remobilisé vers la colonne d'eau, s'accumuler (Boszke & Kowalski, 2003), ou encore être transformé en méthylmercure (MeHg) (fig. 1.2). Le méthylmercure (MeHg) est une forme neurotoxique qui est particulièrement bioaccumulable et

bioamplifiable en raison de son affinité avec certains tissus des animaux (Ravichandran, 2004). Sa formation est plus importante dans les sédiments peu profonds, où l'activité des microorganismes est la plus élevée (Boszke & Kowalski, 2003). Plusieurs conditions vont influencer l'activité des bactéries sulfato-réductrices, ferro-réductrices et des archées méthanogènes, ce qui va également favoriser la méthylation du mercure (Bravo et al., 2017; Kainz & Lucotte, 2006) et possiblement son accumulation. Par ailleurs, les sédiments sont considérés comme d'importants réservoirs de Hg ou MeHg disponible pour les organismes aquatiques (Kainz & Lucotte, 2006).

1.3.2 Régulateurs environnementaux

Comme pour le C, le destin du Hg dépend de plusieurs facteurs environnementaux. Son accumulation dans les sédiments est d'abord influencée par la morphologie du lac et l'étendue du bassin versant. En effet, son accumulation dans les sédiments est importante pour les lacs profonds avec de fortes inclinaisons (Kainz & Lucotte, 2006), ou encore, si le ratio entre l'aire du bassin versant et la surface du lac (ratio SBV/SI) est élevé (Kamman & Engstrom, 2002). Le type de végétation du bassin versant influence également les concentrations et le transport de Hg dans l'eau et dans les sédiments. Les types de végétation qui accumulent peu de litière (i.e. prairies, conifères), tendent à avoir un faible potentiel de transport du Hg vers l'eau (Teisserenc et al., 2011), résultant en une faible accumulation dans les sédiments (Rydberg et al., 2015). À l'inverse, une autre étude montre que les forêts contenant plus de conifères tendent justement à moins retenir le Hg dans les sols (et la litière), facilitant ainsi son passage vers les milieux aquatiques (Demers et al., 2007). Ces réponses contrastées dans l'effet de la végétation sur l'accumulation du Hg dans les sédiments sont probablement dues à d'autres aspects des bassins versants qui ne sont pas systématiquement pris en considération dans la littérature (Rydberg et al., 2015).

Dans les sédiments, le destin du Hg (séquestration ou mobilisation vers la colonne d'eau) est en partie régulé par certaines conditions chimiques de l'eau et des sédiments. Par exemple, la présence d'oxygène affecte le potentiel redox de certains minéraux comme le fer (Fe) ou l'hydroxyde de manganèse (Mn) qui vont s'associer au Hg, favorisant ainsi l'adsorption ou la précipitation du Hg (majoritairement sous sa forme élémentaire) dans les sédiments (fig. 1.4) (Belzile et al., 2008; Bouffard & Amyot, 2009; Tiffreau et al., 1995). Des concentrations élevées de Fe et Mn réduisent donc la mobilité du Hg qui conservera sa phase solide dans les sédiments (Canredon et al., 2019). D'autres conditions affectent la mobilisation du Hg, comme la concentration d'oxygène dans la colonne d'eau, la grosseur des particules de sédiments ainsi que le pH (Belzile et al., 2008; Bouffard & Amyot, 2009). Néanmoins, c'est probablement la MO, qui affecte le plus la mobilité

du Hg (Zhu et al., 2018). En général, les concentrations de Hg sont corrélées aux concentrations de soufre (plus particulièrement le sulfure), qui est lui-même une partie intégrante de la MO (Canredon et al., 2019). La MO présente d'ailleurs plusieurs sites d'adsorption pour le Hg contrôlant ainsi sa mobilité (Belzile et al., 2008; Benoit et al., 1999).

1.3.3 Perturbations historiques

Différentes perturbations historiques affectent les concentrations de Hg, souvent conjointement avec les concentrations de C, dans les sédiments. Des perturbations dans le bassin versant (i.e. feux, exploitation forestière, etc.) entraînent généralement une augmentation de l'érosion et du ruissellement (Domagalski et al., 2016). Ces augmentations d'intrants sont subséquentes à la perte du couvert végétal et la déstabilisation du sol. Par la suite, la remobilisation, la transformation et le transfert de la matière organique (MO) accompagnés du Hg du sol vers les milieux aquatiques contigus sont facilités (Ferriz et al., 2021), ce qui contribue aussi à leur accumulation dans les sédiments lacustres (Moingt et al., 2014). Dans le cas d'inondation artificielle d'une zone terrestre, la mobilisation et l'accumulation de Hg et de MeHg augmentent dans l'eau, dans les sédiments et même dans les organismes aquatiques (Teisserenc et al., 2014). En effet, cette remobilisation est une des principales causes de contamination de mercure chez les poissons dans les réservoirs (Mucci et al., 1995). L'anoxie et l'augmentation des concentrations de Hg et MO causées dans les réservoirs en font également d'excellents sites de méthylation du mercure.

Le Hg relâché dans l'atmosphère peut être transporté sur de grandes distances et ainsi contaminer des milieux très éloignés de sa source qui est souvent de nature industrielle (Grigal, 2002). Les sédiments lacustres sont d'ailleurs souvent utilisés comme un indicateur des dépôts atmosphériques du Hg des environnements terrestres (Perry et al., 2005; Roberts et al., 2021). Même si ces concentrations de Hg diminuent avec la distance de sa source, on observe une augmentation des concentrations de Hg dans les sédiments des lacs depuis la révolution industrielle (Muir et al., 2009). Cependant, les dernières décennies montrent plutôt une diminution des dépôts atmosphériques de Hg qui ne concorde pas avec les concentrations de Hg des sédiments qui continuent d'être en hausse (Roberts et al., 2021). Cette discordance peut être expliquée par une asynchronie des apports de Hg. En effet, le Hg qui est déposé directement sur un lac se rend rapidement jusqu'aux sédiments et s'accumule, tandis que le Hg qui tombe dans le bassin versant progresse plus lentement vers le lac, puis vers les sédiments (Harris et al., 2007). Le décalage entre les apports direct (sur le lac) et indirect (via le bassin versant) pourrait expliquer l'asynchronie entre les hausses de concentration de Hg dans les sédiments et la diminution des dépôts atmosphériques. Certaines caractéristiques du bassin versant (i.e. rétention de Hg dans les sols) (Perry et al., 2005), ou encore par des changements dans

les apports en MO vont également influencer le transport du Hg. Par exemple, l'augmentation de la productivité des lacs (Outridge et al., 2007; Stern et al., 2009) ou du bassin versant (Anderson et al., 2020a; Heathcote et al., 2015) augmente les concentrations et le transport de MO (von Wachenfeldt & Tranvik, 2008) qui pourra ensuite co-transporter le Hg, d'autant plus si le réservoir de Hg accumulé dans les sols est important (Pilote et al., 2023). Additionné aux augmentations de précipitations et d'érosions, le transport du Hg jusqu'aux écosystèmes aquatiques pourrait être facilité (Drake et al., 2018; Jenny et al., 2019) L'augmentation du brunissement pourrait aussi entraîner une hausse des concentrations de Hg dans les sédiments des lacs boréaux. En effet, le transport du Hg des systèmes terrestres vers les milieux aquatiques est dépendant du lien fort entre le DOC et le Hg (Grigal, 2002). Le Hg qui est transporté avec le COD dans l'eau, puis dans les sédiments, ainsi que l'altération du mode de respiration dominant vers l'anoxie (causée par le brunissement) va par conséquent favoriser les conditions propices à la méthylation du mercure (Isidorova et al., 2016). Ainsi, les hausses de Hg atmosphériques datant d'une centaine d'années devraient augmenter les concentrations de Hg dans les sédiments jusqu'aux dernières décennies, où ils continueront d'augmenter avec les concentrations de C.

1.4 Couplage carbone-mercure

1.4.1 Liaison carbone-mercure

La matière organique est considérée comme étant un vecteur de transfert du mercure contenu dans le bassin versant vers les lacs (fig. 1.2) (Moingt et al., 2014). Plus précisément, la MO contient différents ligands organiques qui sont capables de former un complexe stable avec le Hg. Ce sont principalement les groupements thiols fonctionnels qui possède une faible masse moléculaire qui vont former un lien avec les ions Hg (Hg^{+2}) (Liang et al., 2019) ou encore avec la forme élémentaire Hg(0) (Gu et al., 2011), permettant ainsi le co-transport du C et du Hg du milieu terrestre vers les milieux aquatiques (Ravichandran, 2004; Yu et al., 2021). Les sulfures inorganiques (réduction du sulfate) ont aussi une forte affinité pour le Hg et vont parfois être en compétition pour le lien avec le Hg (Skylberg, 2008). L'origine et la composition de la MOD vont influencer l'aromaticité et la proportion de soufre disponible de celui-ci, influençant ainsi sa liaison avec le Hg (fig. 1.3) (Bravo et al., 2017). Cette relation pourrait être différente selon les régions et varie aussi localement (Grigal, 2002), ce qui laisse croire que d'autres facteurs environnementaux ou encore certaines perturbations pourraient affecter la force de cette liaison. D'ailleurs, différentes réponses en termes de la liaison entre le MOD et Hg ont été observées dépendamment de la composition de la MOD. En effet, les

ligands de la MOD qualifiée d'humique auraient une très grande capacité de liaison avec le Hg, contrairement à la MOD plus protéique qui en auraient peu ou pas (Cui, 2022; Xu et al., 2013). Des ligands de la MOD qui aurait une masse moléculaire élevée auraient également une plus forte, mais plus lente, liaison avec le Hg (Cui, 2022). Les analyses PARAFAC (parallel factor analysis), en combinaison avec la spectrofluométrie, permettent justement de définir la qualité du MOD fluorescente (MODf) à partir de matrice d'excitation-émission. Cette analyse est de plus en plus utilisée dans les études des écosystèmes aquatiques et permet de caractériser différentes composantes de la MODf qui sont associées au C humique ou protéinique (Shousha et al., 2021). Dans les sédiments, le ratio C : N est souvent utilisé comme étant un indice des proportions de MO terrestre ou algale (Kainz & Lucotte, 2006). Les analyses optiques de la MODf sont rarement traitées dans les études sédimentologiques et leur lien avec le ratio C :N ou les concentrations de Hg dans les sédiments, sont peu connues.

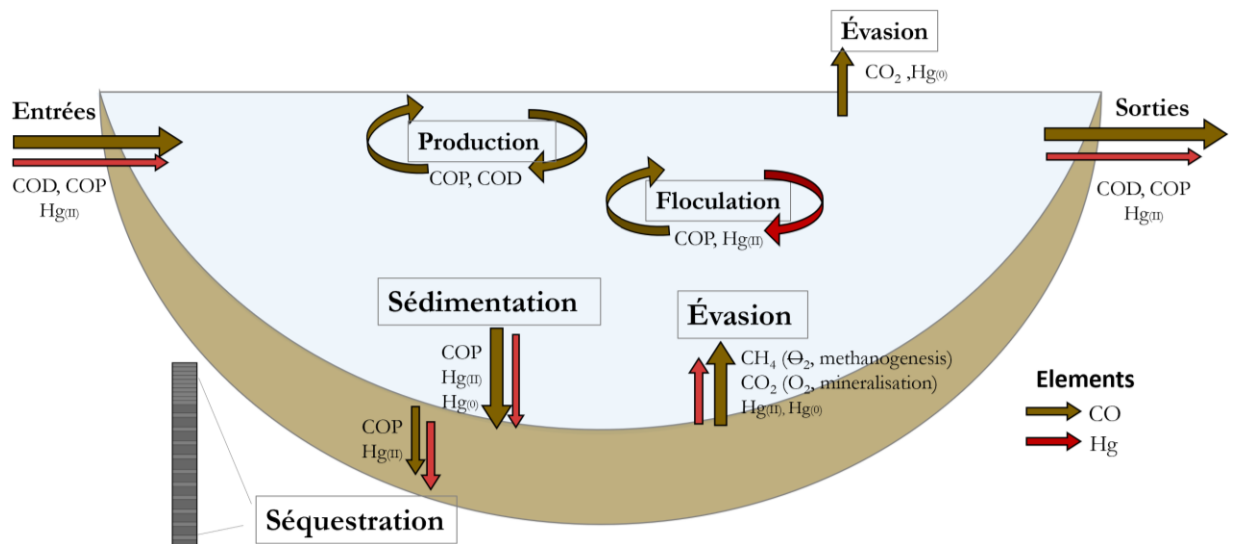


Figure 1. 2 : Schéma simplifié des différents destins et formes du mercure et carbone dans l'eau et sédiments d'un système lacustre.

1.4.2 Accumulation Hg-C et découplage

Dans les sédiments lacustres, on retrouve un lien évident entre les taux d'accumulation du Hg et du CO (Isidorova et al., 2016; Muir et al., 2009), et parfois leurs concentrations sont corrélées avec les concentrations de MeHg (Jiang et al., 2011; Kainz & Lucotte, 2006; Yu et al., 2021). Toutefois, la force de cette liaison, comme dans l'eau, est variable dans les sédiments. Par exemple, Kainz et Lucotte (2006) montrent des concentrations de CO et Hg ayant une corrélation positive pour les lacs dont les bassins versants sont plus forestiers, tandis que les lacs entourés de milieux humides montrent une relation négative qui est possiblement expliquée par la plus faible capacité d'absorption de Hg par les sols des milieux humides. Les

facteurs environnementaux et perturbations qui affectent l'accumulation du C et du Hg dans les sédiments sont relativement les mêmes, mais ceux-ci n'agissent pas nécessairement avec la même force ou au même taux, ce qui pourrait affecter leurs dynamiques dans l'écosystème. Dans un profil vertical de sédiments par exemple, les premières couches sont associées à de fortes activités des micro-organismes (Boszke et al., 2003), ce qui explique pourquoi la minéralisation du C est également très faible dans les sédiments profonds (Ferland et al., 2014). Le Hg est généralement préférentiellement conservé dans les sédiments par rapport au C (potentiel de découplage) qui subit une perte au cours de la diagenèse post-dispositionnelle (Rydberg et al., 2008), en partie à cause de la faible mobilité du Hg dans la partie oxygène des sédiments (premières couches) (Canredon et al., 2019; Feyte et al., 2010). En condition anoxique, la génération de la forme mobile du Hg ($Hg(0)$) pourrait cependant favoriser une remobilisation du Hg vers la colonne d'eau (Belzile et al., 2008; Bouffard & Amyot, 2009). Bien que C et le Hg soient étroitement liés, la force de leur liaison demeure peu abordée dans la littérature. Plusieurs conditions environnementales (i.e. mode de respiration, augmentation des apports terrestres, composition) pourraient affecter leurs accumulations de façon inégale dans les sédiments, ou encore modifier la force de leurs liaisons, créant ainsi un découplage (fig. 1.3, fig. 1.4).

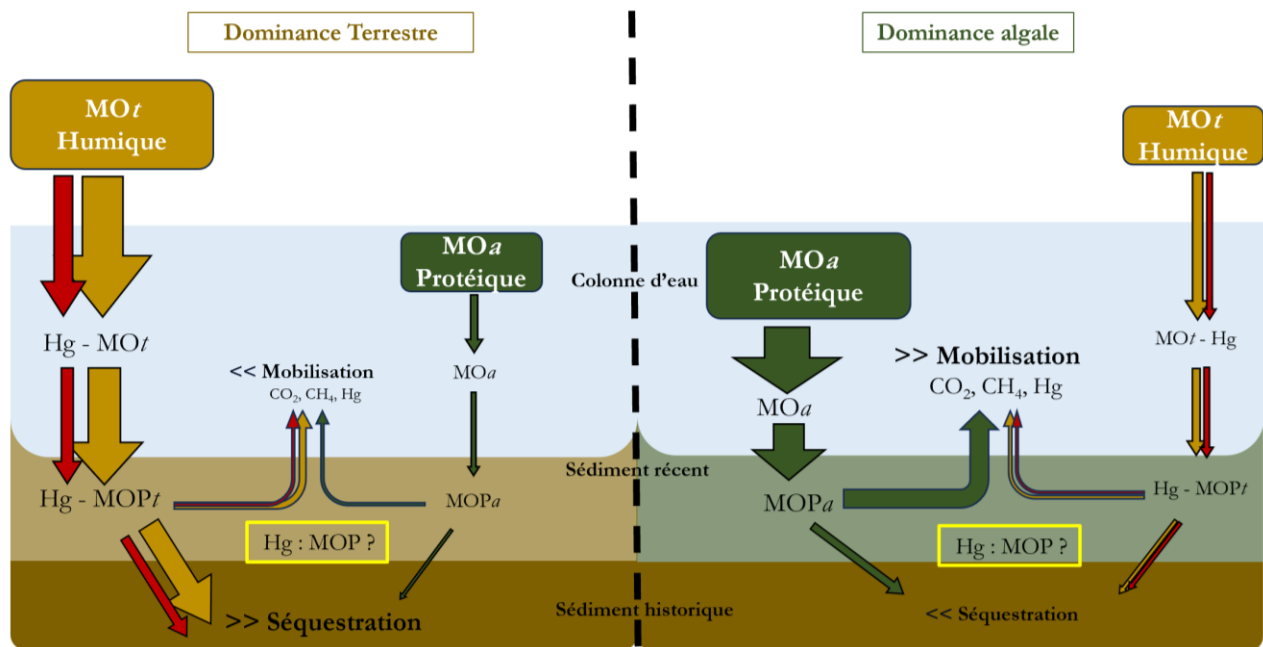


Figure 1. 3 : Schéma conceptuel de l'influence de la dominance des différentes sources de C sur la minéralisation (ou mobilisation) versus la séquestration, ainsi que sur le couplage C-Hg (encadré jaune, ratio Hg : MOP), dans les sédiments lacustres, en partant des entrées dans la colonne d'eau, puis dans les sédiments récents, puis dans les sédiments historiques. La grosseur des flèches représente les proportions de Hg (rouge) et MO (vert, orange) qui sont transportées. La dominance des entrées de MO terrestre (MO_t, en orange) montre une séquestration préférentielle, et une plus grande accumulation de Hg (co-transport). La dominance des entrées de MO algal (MO_a, en vert) montre une minéralisation préférentielle.

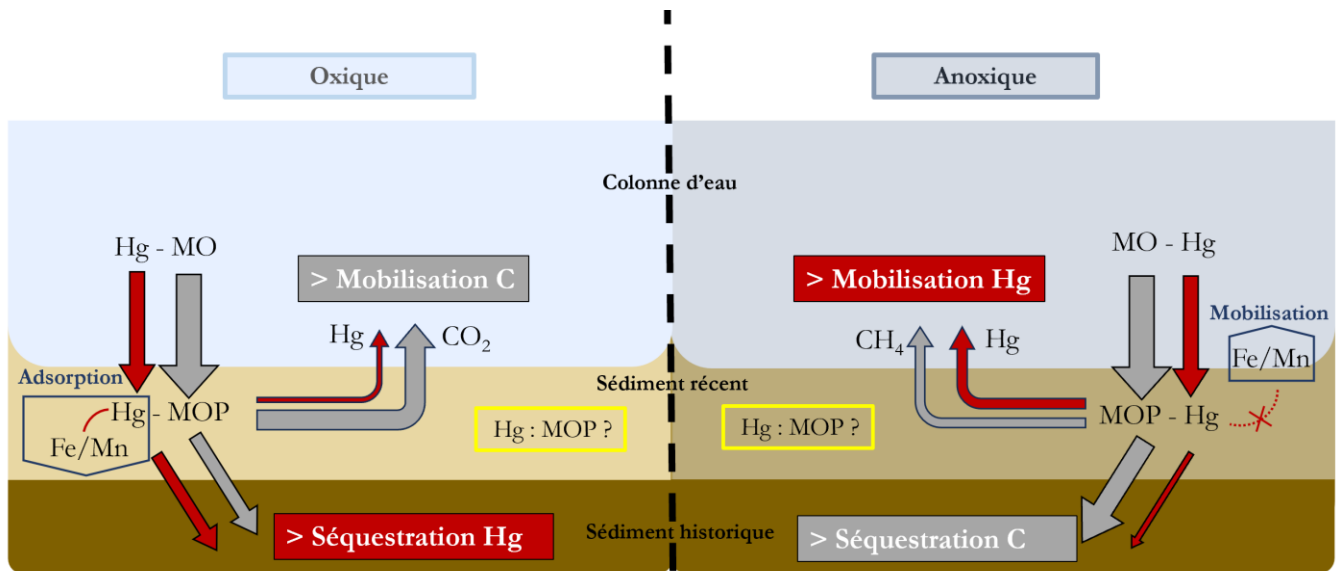


Figure 1. 4 : Schéma conceptuel de l'influence du régime de respiration sur la minéralisation (ou mobilisation) versus la séquestration, ainsi que sur le couplage C-Hg (encadré jaune, ratio Hg : MOP), dans les sédiments lacustres, en partant des entrées dans les sédiments récents, puis dans les sédiments historiques. La grosseur des flèches représente les proportions de Hg (rouge) et MO (gris) qui sont transportées. Un mode de respiration oxique montre une minéralisation préférentielle du C vers sa forme CO₂, tandis que le Hg est adsorbé avec le Fe ou le Mn (encadré bleu). La réduction (et mobilisation) du Fe et Mn (encadré bleu) en condition anoxique libère le Hg, impliquant des taux de mobilisation du Hg (accompagné du C sous la forme CH₄) plus élevés.

1.5 Problématique & objectifs

La dynamique du C et du Hg dans les paysages boréaux sont en changement depuis quelques décennies et les archives sédimentaires lacustres reflètent bien les changements terrestres et aquatiques d'un écosystème. Il est important d'approfondir les connaissances sur comment la composition et l'accumulation des sédiments sont affectées par les divers changements temporels et spatiaux et de mieux comprendre ce qui affecte le destin du C et du Hg ainsi que leurs ratios. Une connaissance plus approfondie sur le sujet permettra de mieux cerner la sensibilité de certains écosystèmes, selon leurs propriétés, aux changements de l'environnement. Plus précisément, il existe peu d'information sur l'impact de certains changements historiques tels que l'industrialisation ou les changements climatiques sur la qualité du C dans les archives sédimentaires et l'impact de la composition du C sur les concentrations de Hg des sédiments dans le temps. Le niveau de couplage entre le C et le Hg selon les différents contextes spatiaux et temporels est également moins bien compris à ce jour. De plus, les effets des facteurs internes (nutriment, COD, mercure dans l'eau, oxygène, etc.) et externes (morphologie, bassin versant, couvert végétal, etc.) sur la nature, la concentration ou la composition du C et Hg et leurs couplages dans les sédiments lacustre, et comment ces changements seront influencés par certaines

perturbations (réservoirs, industrialisation, brunissement, etc.) sur un vaste gradient spatial, sont moins bien rapportés dans la littérature.

L'objectif principal est de déterminer les facteurs qui contrôlent la variation des concentrations et la composition de C et de Hg et leur couplage dans les sédiments des lacs boréaux, le long d'un gradient spatial et temporel. Pour atteindre cet objectif général, trois objectifs spécifiques seront explorés :

Objectif 1 : Comprendre les patrons **temporels** d'archives sédimentaires dans un contexte de perturbation historique (réservoir, industrialisation, etc.) en termes de concentration et nature du C et Hg, en prenant en considération un large patron spatial et de variation dans les propriétés des lacs.

Objectif 2 : Comprendre la variabilité dans la force de la liaison (**couplage**) entre les concentrations du C et le Hg dans un contexte spatial et temporel, en prenant en compte la composition du C.

Objectif 3 : Comprendre les patrons **spatiaux** des sédiments de surface selon leurs propriétés intrinsèques (chimie, géomorphologie, etc.), sur un large gradient, en termes de concentrations de C et Hg.

Chapitre 2 : Variable coupling of carbon and mercury in boreal lake sediments over sediment records and among regions

Jessyca Gu nette¹, Marc Amyot¹, Annie Tamalavage¹, Julie Talbot², Jean-François Lapierre¹

¹Groupe interuniversitaire en limnologie et en environnement aquatique (GRIL), Département de sciences biologiques, Université de Montréal, Campus MIL, Montréal, Québec, H2V 0B3, Canada

²D partement de Géographie, Université de Montréal, Campus MIL, Montréal, Québec, H2V 0B3, Canada

2.1 Contribution des auteurs

Le Chapitre II, sous forme d'article scientifique en anglais, a été réalisé avec la contribution des auteurs suivant :

Guénette, J., Amyot, M., Tamalavage, A., Talbot, J., Lapierre, J.-F. Variable coupling of carbon and mercury in boreal lake sediments over sediment records and among regions. *Journal of Geophysical Research : Biogeosciences (AGU)*. Article en préparation.

- Jessyca Guénette : conception du projet et de la logistique, échantillonnage, analyse en laboratoire, traitement des données, rédaction
- Jean-François Lapierre : conception du projet, supervision, participation   l'échantillonnage et la logistique, rédaction, édition, r vision
- Marc Amyot : co-supervision, logistique d' chantillonnages et d'analyses, expertise en contaminants,  dition et r vision
- Annie Tamalavage : participation   l'échantillonnage, expertise en pal olimnologie, r daction,  dition et r vision
- Julie Talbot : expertise en pal olimnologie, r vision de la version finale

2.2 Abstract

Anthropogenic and natural processes modify and regulate carbon (C) and mercury (Hg) concentration and storage in boreal lakes sediments. However, how these two elements are coupled in sediments of widely distributed lakes and how their concentrations, composition and coupling may have changed over sediment records remain poorly understood. Here, we measured the concentration of Hg and C in surface sediments of 42 lakes (including 5 lakes flooded by hydro-electric damming) in three boreal regions of Quebec, Canada and further obtained ~1m sediment records in two of these regions, ranging from the James Bay (JB) area to the west to the Cote-Nord area to the east. We found that total Hg (THg) concentration was higher in recent sediments (post-industrial), likely because of anthropogenic disturbance as well as environmental and climatic context. THg concentration increased with a higher percent total C (%TC) in sediments within and among sediment cores, with higher slopes for the THg-%TC relationships for recent sediments. Porewater dissolved organic matter (DOM) fluorescence was a good predictor of THg in JB sediment core, likely because of a preferential affinity and co-transport of THg with humic-like material. There was inter-regional variability in THg concentration and percent organic matter (%OM) in surface sediment with inter-regional distinction (HSP, JB, VRD) related to geographic context (e.g. lake depth, area, elevation, water chemistry). These results suggest natural and anthropogenic levels of variation both in terms of the concentration and composition of OM and Hg accumulating in sediments, with a preferential increase in Hg accumulation in recent sediments that is associated with specific groups of terrestrial-derived OM. Lake responses to future changes may thus not be homogeneous, and a better understanding of the geographic drivers of C and Hg storage in lake sediments will help improve prediction of these imperfectly coupled elements at the watershed level.

Keywords: Sediments, carbon, mercury, boreal lake, temporal variability, region, dissolved organic matter

2.3 Introduction

The boreal biome contains the highest freshwater ecosystem density on earth, where a considerable amount of carbon (C) and other elements from terrigenous origin are processed, transformed and stored (Bravo et al., 2017; Cole et al., 2007) compared to other terrestrial ecosystems. Lake sediments imperfectly reproduce past lake states, as the concentration and nature of the conserved material over sediment record represent changes in the source and in-lake processing of this material over time (Smol, 2009). For example, warming, eutrophication, and browning have increased terrestrial loadings of C from land to water, as well as C production in the water, and both processes have led to increasing rates of C settling to lake sediments

(Anderson et al., 2020b; Heathcote et al., 2015; Isidorova et al., 2016). Likewise, while naturally present, accumulation of mercury (Hg) in freshwater sediments has increased in response to industrialization via atmospheric deposition (Domagalski et al., 2016), even at hundreds or thousands of kilometers from the source (Landers et al., 1998). There is a strong molecular affinity between Hg and organic carbon via C acid sites (i.e. thiol and sulfides) that enables C and Hg to be co-transported from the terrestrial to the aquatic environment, leading to a strong coupling in the concentrations of both elements in lake water (Liang et al., 2019) and eventually in sediments (Ravichandran, 2004). However, little is known about the links between C and Hg in lake sediment, particularly about how these links may change among lakes in contrasting landscapes and over time among sediment records spanning hundreds to thousands of years.

Multiple geographic and environmental properties affect the loadings of C and Hg from land to water, and the storage of these elements varies in lake sediments within and among regions. Accumulation of C and Hg in sediment is primarily influenced by lake morphology, characteristics and size of the watershed. For example, accumulation of both elements tends to be high in small, deep lakes with abrupt slopes (Ferland et al., 2014; Kainz & Lucotte, 2006) and when the ratio of watershed area to lake surface area (WA/LA) is high (Kamman & Engstrom, 2002). For any given lake or catchment morphometry, the sources of C and Hg and the capacity of lakes to retain these elements may have changed over time. For example, terrestrial input from land to the water tends to increase with runoff, erosion and precipitation (Drake et al., 2018). It has been estimated that precipitation has increased up to 40 % over the past century in boreal regions (Brandt et al., 2013; Jenny et al., 2019). Increasing atmospheric CO₂ concentration in the air and recovery from acidification in soils as a result of the reduction in sulfate in precipitation have increased dissolved organic carbon (DOC) mobilization to the water, leading to increases in terrestrial DOC in lake water and sedimentary pools (Isidorova et al., 2016; Rodríguez-Cardona et al., 2023). This recent increase in terrestrial loadings of DOC combined with the strong coupling between C and Hg may explain why Hg accumulation in lake sediments has remained high in recent decades despite decreases in atmospheric deposition (Kamman & Engstrom, 2002; Pilote et al., 2023). At more local scales, flow alteration by damming for hydroelectric power has impacted the loading and storage of terrestrial C and Hg in the flooded ecosystems. For instance, due to remobilization and degradation of terrestrial organic matter and Hg via the flooding, there have been increases in greenhouse gasses emissions and formation of methylmercury (MeHg, neurotoxic form of Hg) in reservoirs recorded (De Bonville et al., 2020; Teodoru et al., 2009). Increases in sedimentation and burial rates are also possible (Bravo 2010; Mendonça et al. 2017). Together, these previous findings suggest that there should be spatial and temporal patterns in the source of C and Hg loaded to lakes and buried in sediments among

contrasting regions within the boreal biome, but comparative studies focusing on the coupling of these two elements of environmental importance remain rare.

Both historical or more recent changes in the rates of lake primary production and subsequent loadings of terrestrial C could impact the relative contribution of different sources of C to lake sediments. Such variability can be measured with distinct chemical and optical properties. For example, the carbon to nitrogen ratio (C:N), percentage of organic matter (%OM), or the quality of the fluorescent dissolved organic matter (fDOM) are different for allochthonous (externally sourced from the surrounding terrestrial environment) versus autochthonous (produced *in situ*) C and they have been shown to vary over time (recorded in the sedimentary record) as a response to source change driven by external factors (Das, 2002; Guillemette et al., 2017; von Wachenfeldt & Tranvik, 2008). Likewise, the C that has deposited can be further altered in the sediment record through post-depositional processes, which typically leads to a preferential removal (mineralization, bacterial utilization) of fresher in-lake produced C (Guillemette et al., 2017), which is characterized by lower C:N and high autochthonous component from fDOM (Guillemette et al., 2017; Mahapatra, 2011). On the other hand, older allochthonous C originating from the watershed has been shown to flocculate, increasing sedimentation rates (Tranvik et al., 2009; von Wachenfeldt & Tranvik, 2008). Moreover, allochthonous C contains more molecules resistant to anaerobic oxidation (recalcitrant, humic matter, aliphatic chain and lignin) that are less suitable for mineralization, leading to a preferential accumulation of terrestrial sourced components in sediments (Guillemette et al., 2017; Sobek et al., 2009). The C:N ratio is used as an index of the proportions of organic matter (OM) originating from vascular (terrestrial) and non-vascular (algal) plants in a sediment sample (Kainz & Lucotte, 2006), with terrestrial (allochthonous) OM containing mainly detritus from plants (cellulose and lignin) hence little nitrogen (high C: N ratio) (Mielnik & Kowalczyk, 2018). Conversely, algal (autochthonous) OM originates mainly from phytoplanktonic and zooplanktonic organisms and contains high nitrogen (low C: N ratio) (Mahapatra, 2011). Proxies of the quality of sediment OM may allow us to better understand how the composition and origin of carbon varies among lakes and how these have changed over time, potentially influencing stored Hg concentrations.

In a context of past and ongoing alterations of the landscape and climate, it is important to better understand how lakes retain carbon and contaminants in their sediments over a wide range of current and historical environmental conditions. Here we aim to better understand how changes in sources of lake C may affect C and Hg sedimentation and sequestration in lakes across contrasted landscapes of Quebec that cover a wide gradient of climate, topography and land cover. Our first objective was to determine how sediment Hg and C concentrations varied through time across depth in sediment cores, and how strongly these two

elements are coupled in younger and older sediments across regions. Second, we aimed to quantify spatial and temporal patterns in sediment OM quality and how different pools of OM co-vary with concentrations of Hg. Finally, we assessed how inter-regional patterns in surface sediment concentrations of C and Hg varied as a function of water chemistry and geomorphologic properties.

2.4 Methods

2.4.1 Study area

We sampled lake sediments in three regions of Quebec, Canada, selected for their contrasting climates, geomorphological properties and land cover (fig. 2.1). In July 2021, we retrieved sedimentary cores (20 cm to 80 cm in length) and surface sediments (top 1 cm), which the latter is described as the top sediment sample, starting at the sediment-water interface, from 10 lakes north of the municipality of Havre-Saint-Pierre (HSP) in the Indigenous territory of the Innu, Côte-Nord, Quebec, Canada (fig. 2.1). The mean annual temperature of this area is -2°C , annual precipitation is 940 mm (Hydro-Quebec, 2008), and the average elevation of the sampling site was 226 meters. Vegetation around Havre-Saint-Pierre is dominated by coniferous forests containing mainly black spruce-moss and mixed stand (Hydro-Quebec, 2008). The terrestrial ecozone of this region (HSP) and the latter (VRD) are within the boreal shield where soil organic carbon (SOC) is estimated to be around 227 g kg^{-1} (Sothe et al., 2022). The majority of HSP sites were located west of the Romaine River, where the boreal landscape is mostly natural, with negligible human land use (Hydro-Quebec, 2008). However, two of the sampled lakes are located directly in the La Romaine River, where they have been flooded by the development of a recent hydroelectric reservoir (2014). The morphology of the lakes were variable, ranging from mountainous landscapes with steep drop-offs to the north to very flat landscapes with high abundance of wetlands in the south. The two most southern sites were sampled along the road that runs along the shore of the St. Lawrence estuary (fig. 2.1), which is used for regional transit, mining, logging and hydro-electrical activity in the wide ombrotrophic peatland (Li et al., 2023).

In July 2022, we sampled lakes in James Bay (JB) within the ancestral Cree territory, located along the Eastmain River on the edge of the Canadian Shield, in northwestern Quebec, Canada (fig. 2.1). We retrieved 15 cm to 65 cm sediment cores and extruded samples (0 to 10 cm) from each of the 15 sampling sites on the day of coring. The region is characterized by an average elevation of approximately 250 m (the mean of the sampling site is 280 m), which is the highest of the three areas sampled. The mean annual temperature ranged from 0 to -2.5°C and mean annual precipitation varies from 600 to 1000 mm (Teodoru et al., 2009). The

relatively homogeneous topography dominated by coniferous forests is defined by a large abundance of mostly oligotrophic lakes, rivers, and wetlands (Teodoru et al., 2009). JB is situated in the terrestrial ecozones of Hudson plain, where the SOC is estimated to be around 273 g kg^{-1} (Sothe et al., 2022). The 15 sampling sites were chosen to cover a gradient of size, depth and watershed properties (Ferland et al., 2012) including three sites directly in the Paix-des-Braves reservoir, which was dammed for hydropower development in 2006.

In order to expand the spatial comparison, we included additional samples for which only surface sediments (top 1 cm) were available from 17 lakes in the Parc de La Vérendrye (VRD), a wildlife reserve where the indigenous Anishnabe people live, along route 117 in Abitibi-Témiscamingue, in June 2021 (fig.2.1). The study site is located in a northern temperate zone where the diverse vegetation is dominated by white spruce and paper birch and some wetlands (Environnement Canada, 2004). The mean annual temperature of this area is 1.2°C and the annual precipitation is 913 mm (Environnement Canada, 2004). The average elevation for the sampling site is 342 meters.

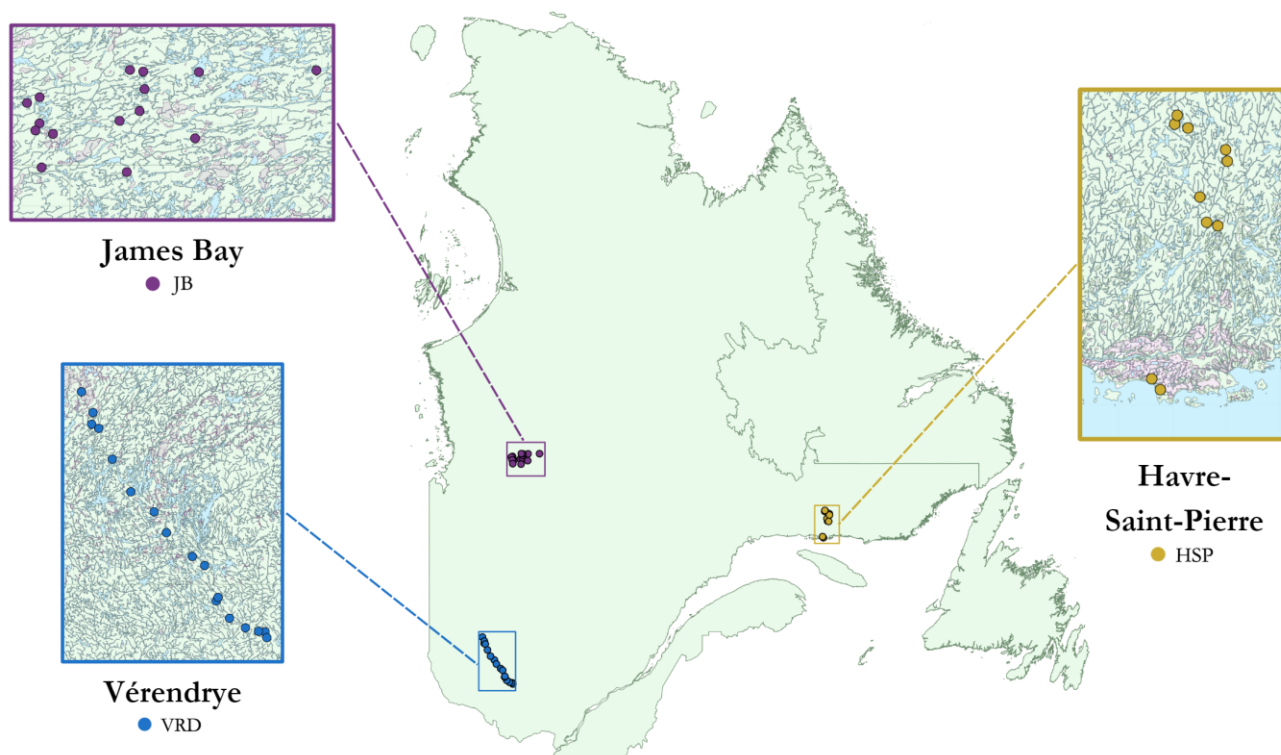


Figure 2. 1 : Sampling site of 42 boreal lakes of 3 regions in the province of Quebec in Canada. The sampled sites of Vérendrye (VRD) are contained in the blue box (47.23°N , -76.78°W). Lakes from Havre-Saint-Pierre (HSP) are represented by the dots in the yellow box (50.63°N , -63.27°W) and James Bay (JB) sampled sites are shown in the purple box (52.13°N , -75.72°W).

2.4.2 Sampling

For the three regions, most sites were sampled with an inflatable boat (VRD and HSP), or by floatplane (JB). Water and sediment samples were taken at the deepest point of the lake (Z_{\max}) whenever possible. After sampling, lake area and elevation of the 42 sites collected were estimated using Google Earth tools (Google LLC 2023, version 10.41.2.1). For each lake, several samples of filtered (0.45 μm) and unfiltered surface water samples were taken using a peristaltic pump that was preconditioned with lake water. All bottles containing water samples were initially washed in the laboratory with acid (HCl 10%, ACS-plus grade), MiliQ ultrapure water (three times), and stored in clean plastic bags for transport. In the field, the bottles were conditioned by three rinses with lake water passing through the peristaltic pump. The tubing was also cleaned between each site with acid (HCl 10%, ACS-plus grade), then rinsed with miliQ water. Field blanks and duplicate water samples (two filtered and two unfiltered at each site) for mercury analysis were taken using the 'clean hands, dirty hands' method to avoid contamination (St. Louis et al., 1994). Water samples for mercury analysis were fixed with 0.5 ml HCl (Omni-trace Ultra+ grade, Fisher Scientific). Water column vertical profiles of temperature ($^{\circ}\text{C}$), oxygen (%DO, mg L^{-1}), conductivity (uS cm^{-1}), turbidity (mg L^{-1}), fDOM (RFU), pH, as well as depth (m) were recorded using a multi-probe YSI (EXO2 probe) at consistent intervals (1 m).

Sediment cores were collected for 2 regions (HSP, JB) respectively with a gravity corer (UWITEC), in polyvinyl chloride (PVC) tubes of 2.5-inch internal diameter, and a suction corer, in PVC tubes of 2.75-inch internal diameter. The PVC tube was cut to retain only the section containing sediments, and the tube was sealed after the addition of floral foam (HSP) or sodium polyacrylate (JB) to preserve the sediment-water interface. Sediment cores were stored at 4°C in the dark until analysis. Later, we subsampled (1 cm or 0.5 cm) across the entirety of the cores for both regions (HSP, JB). Only surface sediments were collected for VRD. Surface sediment was extruded directly on the field for all regions. Only the first cm was extruded for VRD and HSP, and the first 10 cm were extruded at 0.5 cm intervals for JB. The surface sediments from VRD were stored at 4°C in the dark, and those from HSP and JB were frozen (in a freezer) in the lab, then transported and stored in these conditions until analysis.

2.4.3 Water analyses

DOM analysis was carried out in the first week after the campaign, within two weeks from sampling. Absorbance of colored DOM (DOM_c) was determined using a spectrophotometer (Shimadzu UV-1800). Fluorescent DOM (DOM_f) was obtained using a fluorescence spectrometer (Cary Eclipse). We then applied a PARAFAC model described in previous studies (De Bonville et al., 2020; Shousha et al., 2022), which

identified five components consisting mostly of terrestrial humic-like components (C1 to C4), described as photoresistant with smaller molecule size (C1), photolabile (C2), found in leaf and soil (C3), susceptible to photodegradation, photolabile and possibly from autochthonous origin (C4). The last component (C5) is characterized as protein-like, bio-reactive DOM associated with recent production or high biological activity in the environment (De Bonville et al., 2020; Shousha et al., 2022). DOC concentrations were measured using a total organic carbon analyzer, the Sievers M5310C TOC Analyser, following U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), method 415.1 (1974). For every 10 samples, a blank and a standard (5ppm potassium phthalate) were analyzed for quality control. Total nitrogen (TN) and total dissolved nitrogen (TDN) were analyzed colorimetrically with a Lachat QuikChem 8000 flow injection analyzer (USEPA-352.2, 1993). Analyses of total mercury (THg) in water were performed with a cold-vapor atomic fluorescence spectrometer (Tekran 2600 instrument, USEPA-1631, 2002), with a detection limit of 0.04 ng L⁻¹. The samples were first oxidized with bromine monochloride (BrCl) for 24 hours. The next day, a solution of hydroxylamine (30%) was added, followed by isopropanol, then the samples were reduced with tin chloride (SnCl₂). In addition to a standard curve and initial blanks, every 10 samples, quality standards and blanks were analyzed to check instrument performance and stability. The Canadian Association for Laboratory Accreditation (CALA) mercury solution (C19) had a mean recovery (MR) = 97.3 ± 4.2 % (n=30). Field blanks and duplicates of filtered and unfiltered samples relative standard deviation (RDS) were respectively 7.5%, 7.4% and 8.0 %.

2.4.4 Sediments analyses

For each site, the core was first cut transversely using electric shears. Half of the core was subsampled every centimeter (HSP) or every ½ centimeter (JB) for the first 10 and 15 cm respectively, while the rest of the core was subsampled at regular, 5 cm intervals down to the deepest point. We sampled twigs, leaves or other terrestrial plant macrofossils ($n= 4$) in two cores from HSP, following methods within Tamalavage et al. (2018) for radiocarbon (¹⁴C) to be analyzed and dated at University of Ottawa (Canada) in A.E Lalonde AMS Laboratory (AEL-AMS) by an accelerator mass spectrometer (3MV, HVEE) (Crann et al., 2017). Age results were reported into calendar years before present (¹⁴C yr BP), which is calculated and computed using 1950 CE as present (Stuiver & Polach, 1977; Tamalavage et al., 2023). Coarse sedimentation rates were estimated by dividing the depth (cm) by the age, acknowledging that sedimentation may not be linear across the entire sedimentary record. DOM_c and DOM_f analyses were measured on the supernatant (sediment porewater) of the centrifuged subsample (Hur et al., 2014). Only the extruded and frozen subsamples from JB (0-10 cm) were used for optical analyses in order to avoid alteration of DOM composition. were used for optical analyses in order to avoid alteration of DOM composition. Loss on ignition (LOI) was used to calculate

the bulk proportion of organic matter (OM) in sediments (Wang et al., 2012). For each subsample, 0.5 cm³ (cc) of the wet sediment was dried for 48h in the oven at 90°C and then combusted for 4h at 550°C (Dean, 1974) using a muffle furnace (Vulcan A-550). Mass of sediment subsamples were taken before and after to eventually calculate OM (as weight %).

Remaining sediments from each subsample describe above and the surface sediments from HSP and VRD were frozen, freeze-dried and then homogenized for further analyses. Total carbon to total nitrogen ratio (TC:TN) was analyzed with a CHNS-O Thermo Fisons element analyzer model EA1108 (Zimmermann et al, 1997). The % C and % N were obtained by the analyzer with the mass (approx. 2mg) of each sample. Standards (quality control) used were sulphanilamide (N=16.26%, C=41.85) and atropine (N=4.84%, C=70.56%) as well as blanks (Millera Ferriz et al., 2021). Total mercury (THg) in sediments was measured using an automatic mercury analyzer (DMA-80). In this method, Hg in the sample is released by pyrolysis for detection by atomic spectrometric absorption, with a detection limit of 0.02 ng L⁻¹. Several certified standards and blanks were used initially and every 10 samples as reference for performance and stability, such as TILL-3 (MR = 98.6 ± 4.1%, n=100), SO-2 (MR=99.5 ± 6.1%, n=5), MESS-4 (MR = 86.4 ± 5.6%, n=57). Duplicates of several samples (about 1 duplicate every 10 samples) had a RSD = 5.4%. Sedimentary profiles from JB and HSP were averaged by region and directly compared through further analysis to analyze geochemical proxies through time. Ultimately, geochemical analysis of surface sediments within the three regions (VRD, HSP, JB) within some analysis was used to explore more contemporary patterns across the province.

2.4.5 Statistical analyses

Statistical analyses, tables, and figures were performed with R Studio (Version 2023.09.1) using different packages (plotrix, car, pls, ggplot2, terra, rmapshaper, sf, raster, stars, geodata) (Fox et al., 2023; Hijmans, Barbosa, et al., 2023; Hijmans et al., 2024; Hijmans, Etten, et al., 2023; Lemon et al., 2023; Liland et al., 2023; Pebesma, Bivand, et al., 2023, 2023; Pebesma, Sumner, et al., 2023; Teucher et al., 2023). For parametric analysis, normality (shapiro) and homoscedasticity (Levene) were verified on the model residual. We first compared the effect of regions (HSP, JB) and sediment age ("recent" and "historic") on the THg, TC:TN and %TC mean in sediments, by region or age, with an analysis of variance two ways (ANOVA 2 ways). We based the age categories on visual estimate from THg, TC:TN and %TC sediment profiles combined with C¹⁴ approximate sedimentation rate, which suggested that the post-industrial period was typically associated with the first 5 cm in JB and HSP. Ultimately, geochemical analysis of surface sediments within the three regions (VRD, HSP, JB) was used to explore more contemporary patterns across the province.

Analysis of covariance (ANCOVA) was used to determine the relation between THg and %TC in sediment from HSP and JB, and the effect of the region or the age of the sediment on this relation. The same analyses were done for the component (%C2, %C5) relation with THg and TC:TN, with sediment age as a factor, but only on the JB extruded sample (1 to 10 cm). The slope and R^2 of the significant relation from ANCOVA were calculated with ordinary least square regression (OLS). Component analysis (PCA) was done on all sediment cores from HSP and JB, with three geochemical variables (%TC, TC:TN, THg) to distinguish inter- and intra-core variability. Then, partial least square regression (PLSR) was performed to identify the environmental variables that would best explain surface sediment properties across all three regions. Some environmental variables (DOC, TN, Zmax, LA) were previously log-transformed to obtain normality in the dataset.

2.5 Results

2.5.1 Temporal and regional pattern in carbon and mercury concentration in sediment profiles

Estimate dates from two C^{14} measurements for each of the two cores from HSP region are respectively 1220 and 1546 cal yrs BP (calibrated calendar years before present) for 55 and 65 cm sediment depth and 396 and 2193 cal yrs BP for 20 and 60 cm sediment depth. The results from C^{14} dating suggest an approximate sedimentation rate of 0.41 mm y^{-1} , and accumulated sediment likely spans 0-2200 cal yrs BP. While we are aware that sedimentation rates may not be linear over the whole sediment record, these results confirm that deeper sediments are older, and that the delimitation (0-5 cm and over 5 cm) of recent versus historic sediments is coherent with pre and post-industrialization era (~ 100 years) as 5 cm is estimated to contain ~ 122 years. Considering that the two cores showed similar sedimentation rate ($SD \pm 0.035$), and that sedimentation rate is mostly driven by site latitude (Brothers et al., 2008), sedimentation rates within a region (similar latitude) could be relatively homogenous for the sake of spatial comparisons, although sediment dating would provide a more accurate inter-lake assessment. Among regions, estimation of sedimentation rates of HSP, JB and VRD cores estimates from Brothers et al (2008) equation are respectively $0.34 \pm 0.06 \text{ mm y}^{-1}$, $0.29 \pm 0.004 \text{ mm y}^{-1}$ and $0.34 \pm 0.01 \text{ mm y}^{-1}$.

We found intra- and inter-regional patterns in sediment chemistry (%TC, TC:TN, THg), some of which resulted in consistent patterns with depth across sediment records. For instance, %TC from sedimentary profiles ranged from 1.3 to 40.3 % in Havre-Saint-Pierre (HSP) and 1.2 to 15.7 % in the James Bay (JB) area. In general, there was substantial variation of %TC over depth (intra-core variability) and the range of %TC in HSP was almost double to the ranges recorded within JB (fig. 2.2a). Mean values of %TC in

HSP ($20.5 \pm 0.7\%$) were higher than JB ($9.2 \pm 0.2\%$) (fig. 2.3a). TC:TN ranged from 11.7 to 32.5, with high inter-core variability and a gradual decrease in recent sediment for HSP (fig. 2.2b & fig. 2.3b). JB showed a different pattern with an overall decrease in TC:TN toward recent sediment, but a major increase in the top five cm. Values were typically higher ($p < 0.01$) in HSP (mean = 21.6 ± 0.2) compared to JB (mean = 16.1 ± 0.1) (fig. 2.2b).

Sediment cores from HSP and JB respectively ranged from 1.9 to $825.5 \mu\text{g kg}^{-1}$ and 0.9 to $257.6 \mu\text{g kg}^{-1}$ in THg concentration, with a pronounced increase toward surface sediments. THg concentration in sediments was more variable and higher ($p < 0.01$) in HSP (mean THg = $211.1 \pm 10.6 \mu\text{g kg}^{-1}$) than in JB (mean THg = $86.1 \pm 2.3 \mu\text{g kg}^{-1}$) (fig.2.c). In HSP, the mean THg concentration of the deepest sediments was $130.0 \mu\text{g kg}^{-1}$ and there was an increase to $205.7 \mu\text{g kg}^{-1}$ at 10 cm depth which continued to $357.2 \mu\text{g kg}^{-1}$ at the core top. The same pattern, but less pronounced, was recorded in THg concentration for JB, with THg concentrations increasing from $54.2 \mu\text{g kg}^{-1}$ deep in the core to $69.7 \mu\text{g kg}^{-1}$ at 10 cm and $130.0 \mu\text{g kg}^{-1}$ at the core top. All three variables (%TC, TC:TN, THg), were significantly higher in the HSP area (fig. 2.3, $p < 0.01$).

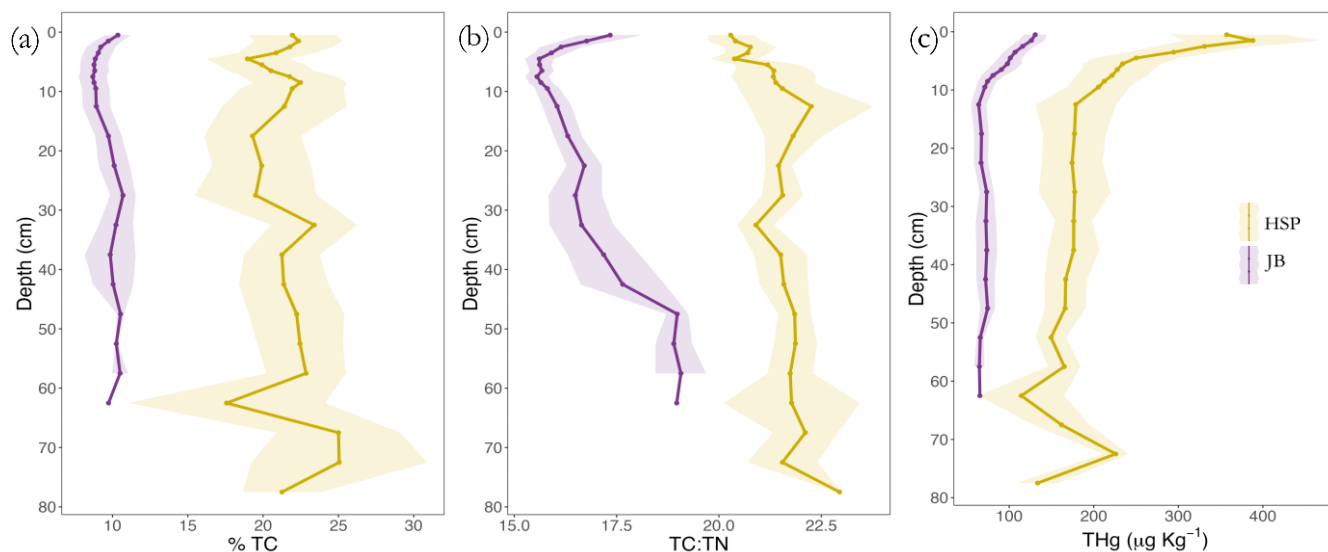


Figure 2. 2: Sediment vertical profiles of (a) %TC, (b) TC:TN and (c) THg mean concentrations of 10 lakes from Havre-Saint-Pierre (HSP, in yellow) and 15 lakes from James Bay (JB, in purple), with shaded zones representing standard error of the calculated mean. Subsamples were averaged for each cm in the first 10 cm. For samples deeper than 10 cm, average values were calculated using a 5 cm interval.

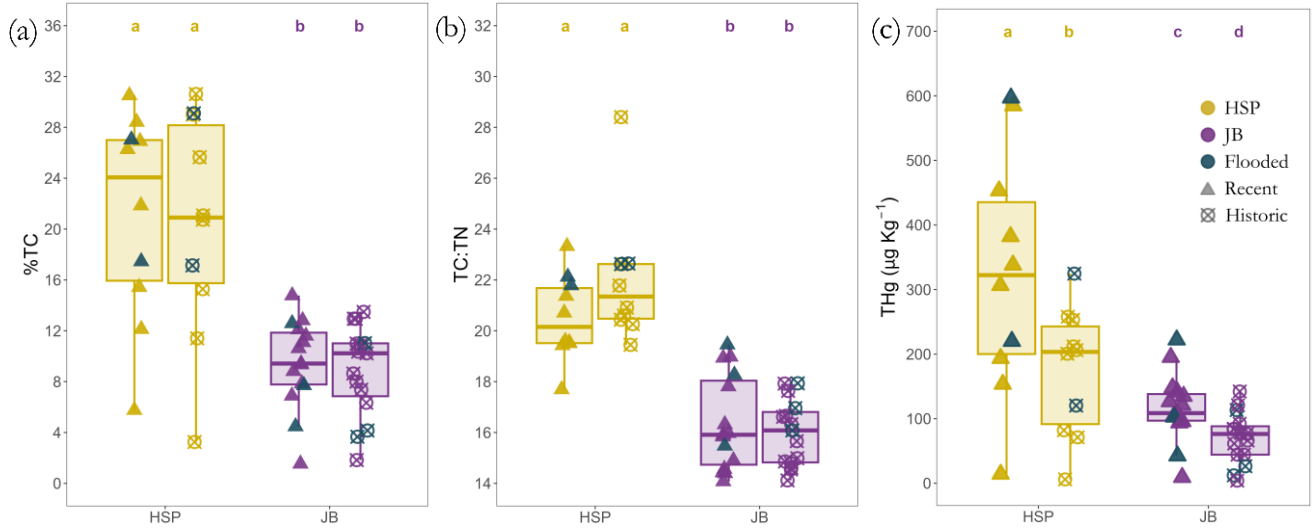


Figure 2. 3: Boxplot of (a) %TC, (b) TC:TN, and (c) THg mean concentration of the recent (first 5 cm) and historic (5.5 cm and deeper layers) sediments across all cores from HSP and JB. Samples include two and three flooded lakes (in blue) from La Romaine and Paix-des-Braves reservoir, respectively. Legend on panel (c) further differentiates sample categories. Each box represents the interquartile range including the median (line) with a perpendicular line outside the box, which ends with the last value observed within a 1.5 interquartile range of the 1st and 3rd quartiles. For each panel, letters above each boxplot indicate significant difference ($p < 0.01$) between the groups (region and age); groups with no common letter are considered significantly different.

2.5.2 Coupling of carbon and mercury concentration in sediments over time

There was a strong positive relationship (ordinary least square regression (OLS), slope=10.5) between %TC and THg within and among cores (fig. 2.4a). This relationship was not different among regions (ANCOVA, $p > 0.05$), although JB covered a narrower TC and THg gradient. However, it was different for recent vs historic sediments, the former having higher levels of THg per unit TC (ANCOVA, $p < 0.01$), and a regression slope (OLS, slope ‘recent’ = 16.9, slope ‘historic’ = 9.3) that was almost two times more abrupt (fig. 2.4b). In addition to the high inter-regional distinction (fig. 2.4a), there was high inter-core variability across all depths (fig. 2.5) when measurements from all cores and all depths were combined. There was a large spread of %TC, TC:TN and THg variability among and within cores, but samples for the same core tended to group together, showing strong intra-core consistency despite sediment records capturing more than 2000 years of C and Hg accumulation.

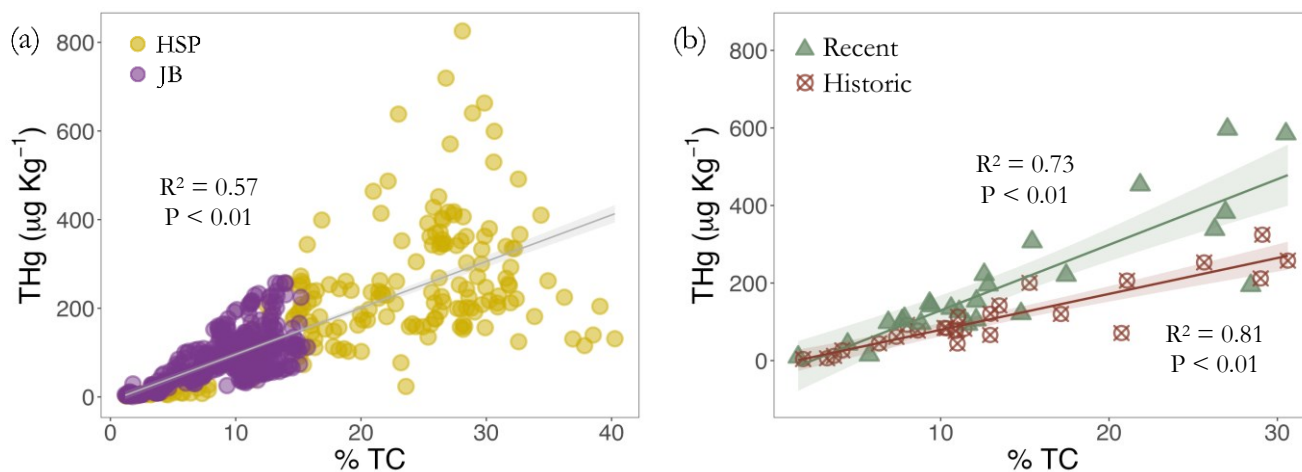


Figure 2. 4 : Statistical relationships between THg concentration and %TC (a) across all depths of sediment cores in 10 lakes from HSP (yellow) and 15 lakes from JB (purple) and (b) all average values of the first 5 cm ("Recent", green) and the average value of the historic sediments (5.5 cm and deeper, red) for both HSP and JB combined.

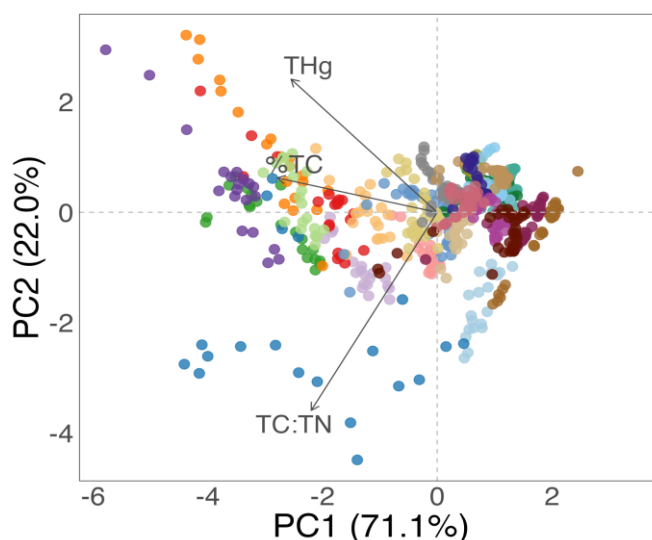


Figure 2. 5 : Principal component analysis (PCA) of sediment properties (THg, %TC, TC:TN) for all sediments depths (core subsamples) of the 25 lakes (one core by lake) from the two regions mentioned, which all subsample within a core (intra-core) has the same color. The PCA shows the first two axis components, which explains most of the variation a lake.

2.5.3 Link between carbon composition and mercury concentration in sediments

We found relationships among sediment compositions (TC:TN), sediment porewater OM composition (fluorescence properties) and THg concentrations in JB extruded sediments that suggests qualitative coupling of sediment C and Hg cycling. The components C1 to C3 and C4 to C5 were correlated together and the components that explained the most the variation of THg were C3 and C5, which are

respectively associated with humic-like and protein-like material. There was a negative relationship between TC:TN and %C3 (fig.5a; OLS, slope=-0.3), and a positive relationship with %C5 (fig.5b; OLS, slope=0.5). From this analysis, it was found that porewater DOM was a good predictor of THg concentration. THg co-varied positively with %C3 (fig. 2.6c; OLS, slope=3.4) and negatively with %C5 (fig. 2.6d; OLS, slope=-4.3), suggesting a close coupling of THg with porewater DOM typically associated with a terrestrial origin. There was no difference in these relationships for recent versus historic sediments (ANCOVA, fig. 2.6; $p > 0.05$).

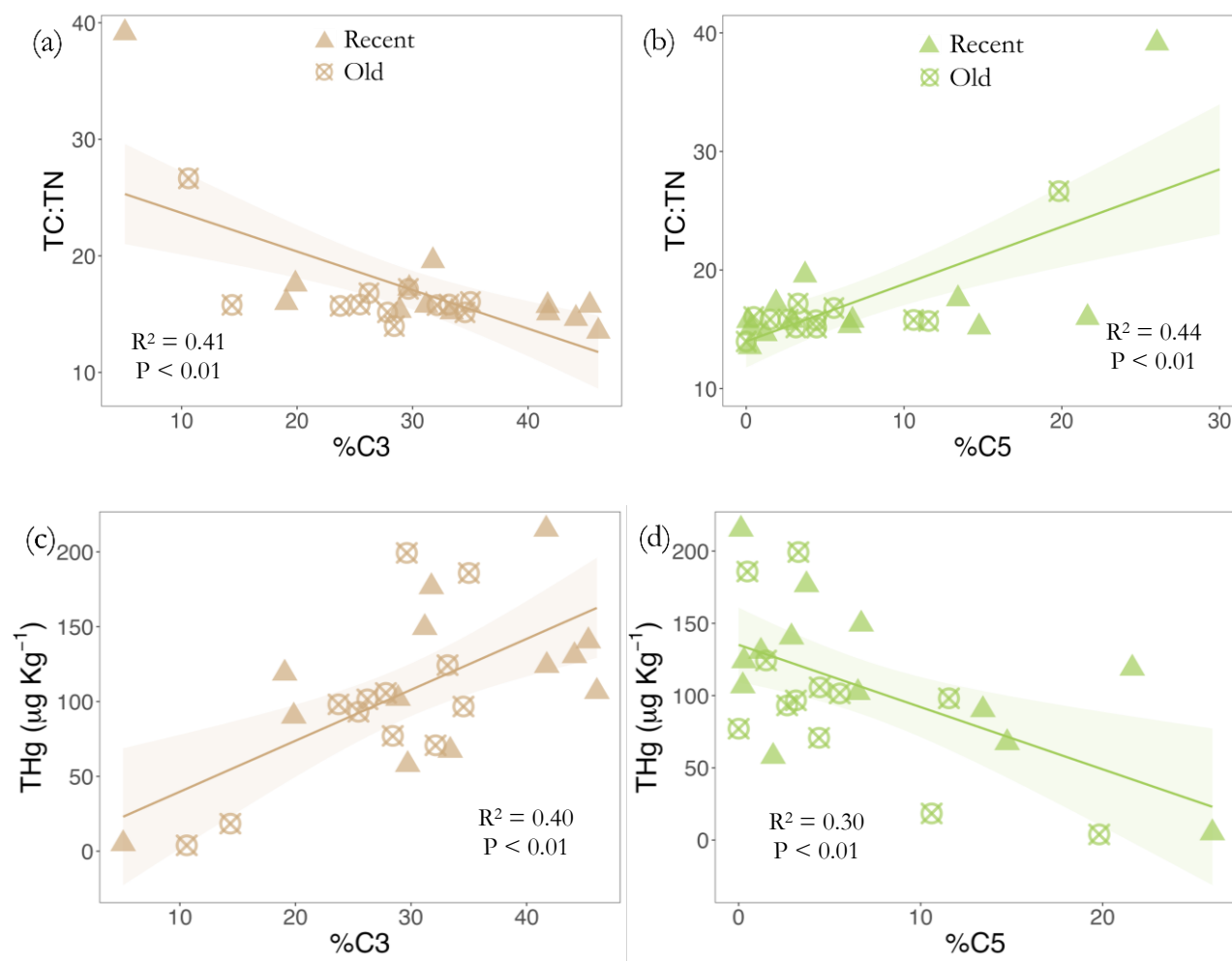


Figure 2.6 : Relationship between TC:TN (a, b) or THg (c, d) concentration and PARAFAC model components (%C3, in brown, often interpreted as humic-like components and %C5, in green, usually associated to protein-like components) applied to sediment porewater in the 13 sediment cores from JB that have been extruded in the field. Each point represents either the average value of recent sediment (the first 5 cm) or historic sediment (6 to 10 cm) for each core.

2.5.4 Inter-regional patterns in surface sediments composition in response to water chemistry and lake properties

A combination of physical and chemical drivers explained 48.5 % of the variation in %OM and THg concentration in surface sediments among 42 lakes sampled in the three boreal regions of Quebec (fig. 2.7a). JB appeared to be the most distinct region, whereas HSP and VRD surface sediment composition tended to overlap and cover a wide area in the multivariate space (fig. 2.7a). %OM and THg values were similar in HSP and VRD, as opposed to JB which had lower variability in %OM and THg (fig. 2.7a). Differences in physical and chemical properties could explain the inter-region variation in %OM and THg concentration in surface sediments. For example, surface sediments in JB were, in general, lower in %OM and THg. Yet, lower OM% and THg were found in lakes that were large in size, and had higher values of %DO_(aq) and pH_(aq) within the water column (fig. 2.7a). This is consistent with the overall negative effect of these predictors on both OM% and THg (fig. 2.7b). THg concentrations in surface sediments were higher in lakes with higher water column concentrations of TN_(aq) and THg_(aq). Geomorphological drivers (lake area (LA), lake depth (Zmax), altitude(Alt)) had the strongest effects on %OM and THg concentration in surface sediments (fig. 2.7b). Between regions, higher Zmax and Alt lead to higher %OM and THg concentration (fig. 2.7a). This is coherent with the higher %OM and THg concentration in surface sediments of HSP, which had high altitude average in its northern sites and the deepest lakes (tab. 2.1).

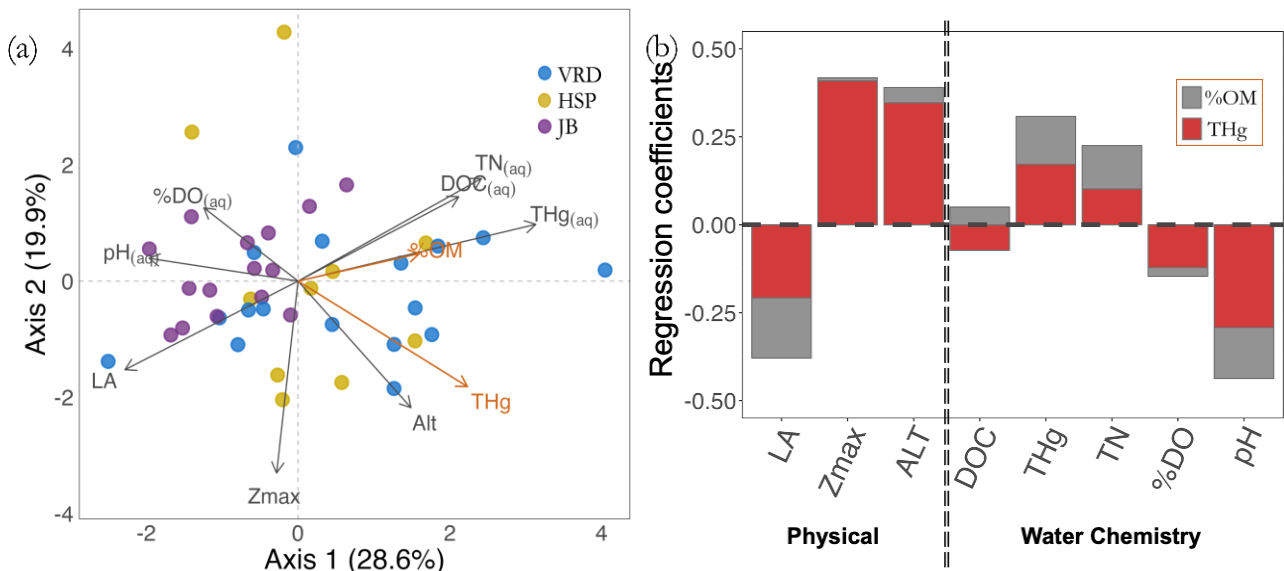


Figure 2. 7 : (a) Partial least square regression (PLS) of %OM and THg in the surface sediment (orange arrows) of the 42 lakes across JB (purple), HSP (yellow), and VRD (blue) as a function of environmental (predictor, black arrows) variables. Predictors are water chemistry variables (aqueous dissolved organic carbon (DOC_(aq)), aqueous THg (THg_(aq)), aqueous total nitrogen (TN_(aq)), aqueous percent oxygen saturation (%DO_(aq)), aqueous pH_(aq)) and physical variables (lake area (LA), max depth (Zmax), and lake

altitude (Alt)). (b) is the regression coefficient for all variables divided into physical and water chemistry components. Red represents the coefficients that are related to the THg variable in the surface sediment, while gray represents the variables explaining the %OM variability in the surface sediment.

Table 2. 1 : Summary of the mean chemical and physical properties in the lakes from HSP (n=10), JB (n=15) and VRD (n=17).

*Average altitude for HSP northern sites = 328.6 ± 38.1 m

Region	Chemical variables					Physical variables		
	DOC (mg L ⁻¹)	THg (ng L ⁻¹)	TN (µg L ⁻¹)	%DO (sat)	pH	LA (km ²)	Zmax (m)	Alt (m)
HSP	6.4 ± 0.5	1.3 ± 0.1	212.8 ± 25.8	70.9 ± 9.8	5.5 ± 0.1	0.91 ± 0.4	19.1 ± 7.1	226.2* ± 43.0
JB	7.0 ± 0.3	1.1 ± 0.1	192.2 ± 8.3	48.9 ± 7.3	6.0 ± 0.1	4.05 ± 1.7	8.5 ± 1.5	279.9 ± 4.5
VRD	6.1 ± 0.7	1.3 ± 0.2	330.9 ± 29.1	16.5 ± 6.3	6.0 ± 0.1	0.20 ± 0.04	8.7 ± 1.4	341.8 ± 13.3

2.6 Discussion

In this study, we showed spatial and temporal variability at different scales (intra-lake, intra-region and inter-region) in the carbon and mercury cycling in lake sediments of three boreal regions. We found strong spatial variability in proxies of sediment organic matter composition such as elemental carbon to nitrogen (C:N) ratios and the percent of sedimentary total carbon (%TC). Sediment proxies of the concentration and composition of organic matter (%TC, fluorescence of sediment porewater dissolved organic matter (DOM)) were good predictors of concentrations of total mercury (THg). THg co-varied with %TC and DOM, and this variation was different for historic vs recent sediments, with a typical relative enrichment in THg within recent sediments. Proxy variability in surface sediments were related to the geographic and chemical properties of the overlying lake, suggesting that sediment dynamics could be both related to inter-regional differences in the loading of C and Hg from land to water, and to different capacities of lakes to preserve C vs Hg over time based on their area, depth or position on the landscape.

2.6.1 Recent increase in mercury concentration despite stable carbon and Hg-C coupling

We found a general increase in THg concentration through time over sedimentary profiles collected within the two more remote regions (HSP, JB, fig. 2.2c) that coincided with an increase in THg per unit C. A similar increase has been observed in other boreal lake sediments associated with increased atmospheric Hg deposition since the industrial revolution (Nasr & Arp, 2017; Roberts et al., 2021). However, studies suggest that atmospheric Hg deposition in North America could have decreased post-1990 (Roberts et al., 2021; Zhang et al., 2016), but the overall pool of Hg available to incorporate into deposition environments remains

high due to soil accumulation (Pilote et al., 2023). Increased terrestrial runoff (Jenny et al., 2019), could lead to an increasing Hg export (from soil accumulation) to lake sediments even if atmospheric deposition is lower. In particular, boreal forests contain large amounts of C and Hg that could be mobilized in the right environmental conditions (Bravo et al., 2017; Cole et al., 2007). In addition, Hg deposited directly on a lake may travel rapidly to the sediments and accumulate, while Hg from the watershed progresses more slowly to the lake and then to the sediments (Blanchfield et al., 2022; Harris et al., 2007). The mismatch between direct (on the lake) and indirect (via the watershed) inputs could also explain the asynchrony between increases in Hg concentration and decreases in atmospheric deposition. Beaulieu et al (2024) showed an increase (~10%) in Hg concentration in contemporary compared to preindustrial lake sediments in lakes across Canada, while accumulation rates increased sevenfold. Here, Hg concentrations nearly quadrupled in some specific sediment cores when comparing historic to modern sediments (fig. 2.3c). Hg mean values shifted (recent to historic) from 173.4 to 324.2 $\mu\text{g kg}^{-1}$ in HSP and 73.5 to 116.2 $\mu\text{g kg}^{-1}$ in JB. These increases are similar in magnitude to observations in lake sediments near active mines (<50 km). Similarly, Cheney et al (2023) compared pre-industrial to during-mining activity in sediment cores from Northern Canada, and found a 1.8 to 3.5 fold increase in THg, depending on the distance to the mine (Cheney et al., 2023). In terms of toxicity, THg concentrations that exceeds the Canadian interim sediment quality guidelines (ISQGs) threshold (170 $\mu\text{g kg}^{-1}$) or the probable effect levels (PELs) threshold (486 $\mu\text{g kg}^{-1}$), could occasionally (ISQGs) and frequently (PELs) have a negative effect on the lake ecosystem, such as a biological consequences on the benthic organisms (Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999). In HSP and JB sediment cores, multiple THg concentration exceeds the ISQGs threshold, mostly in recent sediments. Several cores from the two regions shifted over the ISQGs from historic to recent subsamples, and three HSP cores shifted from over the ISQGs in historic sediment to higher than the PELs threshold in recent sediment. THg increase in sediment records could thus induce levels of toxicity in the studied system. In addition, two sampled landscapes (HSP, JB) have been disturbed by damming for hydropower, which could impact Hg fluxes, concentration and toxicity within the reservoir at a similar magnitude as mine activity. Reservoirs are recognized as pollutant traps (Bravo, 2010), and transport of a considerable amount of the watershed Hg by flooding (De Bonville et al., 2020; Millera Ferriz et al., 2021), in addition to Hg deposition, could lead to higher concentration of Hg in lake sediment.

The five sediment cores from HSP and JB retrieved directly from flooded lakes found in hydro-electric reservoirs had similar THg concentrations than natural lakes in the catchment (fig. 2.3c). This suggests that if there is a direct effect of flooding in our studied sites, it could rather be expressed by an increase in accumulation rate and/or by a change in the time needed for sediments to consolidate at the sediment-water

interface, but this has not been measured directly in this study. In the studied area, sedimentation rate estimation from Brothers et al (2008) model showed small sedimentation rates in the order of 0.323 ± 0.001 mm y^{-1} in these boreal lakes. Moreover, the sedimentation rate is thought to have increased since 1900 (Baud et al., 2021), and increasing temperature and population size are good predictor of the recent sediment accumulation (Baud et al., 2022). Therefore, it is plausible that sedimentation rate has increased in recent compared to older sediments both in disturbed and undisturbed systems. Given that we measured comparable Hg concentration in flooded and non-flooded lakes, it appears that it is primarily large-scale factors related to climate and atmospheric deposition that were responsible for the changes in sediment Hg patterns measured here.

As opposed to increasing THg concentration, mean %TC did not show systematic differences between recent and historic sediments (fig. 2.3a). This distinct pattern for C vs Hg led to different levels of C-Hg coupling over time, and more specifically to an increase in Hg:C in recent sediments (fig. 2.4.b). Carbon accumulation has been shown to increase in lake sediments of several temperate and boreal regions over the last decades in response to, among other factors, climate change, nutrient cycling and browning (Anderson et al., 2020b; Isidorova et al., 2016). Strong positive relationships between C and Hg in sediment or water are often observed (Isidorova et al., 2016; Lavoie et al., 2019; Moingt et al., 2014), but the levels of coupling through time are less understood. Once settled in lake sediment, C is known to be mineralized to the water column or buried in sediment (Guillemette et al., 2017). Indeed, the fate of sedimented C depends on multiple in-lake factors that will cause various levels of loss of C in recent sediment while Hg is preferentially preserved (Rydberg et al., 2008). Our results showed different levels of Hg-C coupling for different sediment ages (fig. 2.4b), which implies that either there was a disproportionate post-industrialization increase of mercury in the environment compared to carbon inputs, or that pre-industrialization sediments are the results of sediment stabilization after undergoing post-depositional carbon loss. Nonetheless, we showed an overall coupling of Hg and C across sediment records combined with a preferential accumulation of Hg in recent sediments of boreal lakes sampled in two distinct and remote regions (HSP, JB), suggesting that the sources and/or preservation pathways of Hg and C may have changed over time.

2.6.2 Relationship between mercury concentration and sediment composition

Both DOM composition and the concentrations of nutrients (particularly nitrogen) can be used as indicators of the origin of the source contributor to the sedimentary C pool (Das, 2002). For example, OM from algal origin presents a lower C:N ratio than if the source is terrestrial, as OM of algal origin tends to have higher dominance of protein-like components that are higher in N (Gälman et al., 2008; Murphy et al., 2014;

Shousha et al., 2022). However, sediment porewater DOM composition and TC:TN were not consistent as higher TC:TN was negatively correlated with typically humic component C3 (with a presumed terrestrial origin), and the protein-like C5 (with a presume autochthonous origin) had a positive relationship with TC:TN (fig. 2.6). Although this relationship, in general, is opposite to what has been previously recorded (Guillemette et al., 2017), it could be due to mixed source contributions (of terrestrial and microbial components) depositing within the sedimentary matrix. The sedimentary relationships were weak and driven mostly by a few cases with unusually high TC:TN (fig. 2.6ab), while most observations fell into a narrow TC:TN range, suggesting a dominant deposition from terrestrial sources.

Interestingly, TC:TN was a poor predictor of THg in sediment records ($R^2=0.13$, fig. S 1b). However, porewater DOM composition, measured from sediment porewater DOM was a better predictor. Concentrations of THg had a positive relationship with the relative contribution of C3, representative of humic/fulvic-like DOM associated with terrestrial origin in lacustrine studies (Hassan et al., 2023), and a negative relationship with the relative contribution of bioreactive, protein-like C5 associated with recent production or importation in an environment (Shousha et al., 2022). The preferential association of Hg with terrestrial sources of C has been shown before in the water column (Lavoie et al. 2019; Richardson et al. 2021) and in sediments (Teisserenc et al., 2011). This could be explained by a stronger Hg binding ability of the humic components ligands (Jiang et al. 2018; Cui 2022), combined with the fact that organic carbon produced in the water column may not be a good tracer as there are little direct sources of Hg directly in the water, which ultimately originates from land (Fink-Mercier et al., 2022). Our findings suggest that the relationships between Hg and the origin and composition of organic carbon translate well to sediment records, and that DOM composition of porewater is a good tracer of this phenomenon, even more so than direct measurements of sediments TC:TN. It remains to be seen whether this pattern would hold across a wider diversity of sediment compositions, as we only obtained DOM measurements from sediment porewater in one region (JB), where sediments were highly organic and representative of carbon- and wetland-rich boreal landscapes. Sediments porewater are sensitive indicators of reactions taking place in solid sediments and they are known to be susceptible to bioturbation, irrigation and sediment compaction that could change the pore water dynamic and make the interpretation challenging in disturbed ecosystems (Chapman et al., 2002; Feyte et al., 2012). Nonetheless, it had been shown that porewater DOM is a good indicator of the key sources of lake ecosystem DOM, and that it could help to track temporal alterations in sediment profiles (Mostofa et al., 2018). Our results thus suggest that sediment porewater DOM composition is a good proxy of THg concentrations

across multiple lakes, in both recent and historic sediments, presumably because it tracks well the origin of the carbon that has been preserved over time across the entire sediment record.

2.6.3 The effect of geographic properties on organic matter and mercury concentration at the inter-regional scale

Geographic properties linked to lake area, depth and altitude explained significant variation in the %OM and THg concentration at the inter-regional scale. In particular, highest THg and %OM values were found within HSP (mean = 325 $\mu\text{g kg}^{-1}$, 57%), which were more than double of the mean for the JB region (mean = 127 $\mu\text{g kg}^{-1}$, 25%), while VRD had intermediate values that were similar to HSP but higher than JB (mean = 293 $\mu\text{g kg}^{-1}$, 44%). Water chemistry then explained an additional, but lower amount of variation, particularly for THg (Fig. 2.7b). For example, while THg in the water had an expected positive effect on sediment THg, this effect was weaker than that of lake morphology. Subsequently, DOC had a very weak positive effect on sediment %OM and weak but negative effect on sediment THg. These results suggests that geographic properties known to affect lake efficiency to store C, such as higher catchment and lake bottom slope, favor faster sinking rates and more dominant anoxic zones at lake depths (Ferland et al., 2014). Terrestrial inputs influencing Hg (Kainz & Lucotte, 2006) could also be the predominant driver at the inter-regional scale. The altitude effect could manifest a more regional signature in the landscape properties (Lapierre & del Giorgio, 2012) that drive sediment concentrations, being typically higher in the northern sites of HSP region with high relief compared to the JB region situated in the Hudson Bay lowlands (Keller et al., 2014).

We did not directly test the impacts of atmospheric deposition on Hg, climate, or soil organic carbon, but published, broad-scale estimates suggest comparable levels of atmospheric Hg deposition across the three sampled regions (Dastoor et al., 2015; Nasr & Arp, 2017; Roberts et al., 2021). In fact, atmospheric deposition appears as the highest in JB, yet it had the lowest sediment THg concentrations, concurrent with lower %OM (and %TC). Likewise, broad-scale interpolations suggest that soil organic carbon concentration may be higher for JB than for the HSP and VRD areas (Sothe et al., 2022). However, this did not translate into higher sediment %TC in JB. Higher mean annual precipitation in HSP may drive higher runoff, leading to an increased mobilization of soil C and Hg from land to water and subsequent storage in sediment (Nasr & Arp, 2017). Additionally, accumulation of Hg directly deposited on the lake sink faster (Harris et al., 2007), hence the watershed to lake area ratio associated to atmospheric deposition explained most of the Hg fluxes in lake sediments (Beaulieu et al., 2024). Together with high altitude for most lakes, as well as higher lake depth and bottom slope, and variability in catchment, could drive more efficient storage of terrestrial C and Hg toward

lake sediment. This concept is coherent with lower organic carbon and sedimentation rates content in drier higher latitude depositional environments (Muir et al. 2009), implying that climate (including precipitation) could drive interregional patterns in lake sediments. Therefore, our results are not contradictory with an effect of atmospheric deposition of Hg, but suggest that geographic properties linked to climate and lake morphology are the primary controlling factors of the concentrations of %OM, %TC and THg in surface sediments across broad boreal areas.

2.6.4 Conclusion

Our findings improve understanding of the temporal changes in C and Hg in lakes within diverse boreal environments characterized by a wide range of geographic properties. We report increasing and apparent preferential Hg storage in recent sediments that is coupled but sometimes asynchronous with C dynamics. Some of these changes are likely the result of anthropogenic disturbances, such as a post-industrialization increase in Hg atmospheric deposition (Dastoor et al., 2015; Roberts et al., 2021) or an increase in the mobilization of terrestrial C (and coupled Hg) with inland water browning in response to decreased acid precipitation along with warming and increasing precipitation in Quebec boreal landscapes (Brandt et al., 2013; Isidorova et al., 2016). Changes in nature or source of C loaded to water from land, or in the post-depositional processing of certain porewater DOM pools likely played a role, as suggested by the stronger and positive relationship between sediment Hg and dominance of terrestrial-like DOM in both historic and recent sediments. These findings suggest that future changes in C sources from land to lake and changes in Hg deposition could alter this dynamic. Beyond a pure change in concentration, it could also lead to different levels of coupling of Hg-C in lake sediments. Recent changes in climate and atmospheric deposition appear to have altered the storage of Hg more than C in lakes, although it is unclear how sustainable that trend is given the recent decrease in Hg emissions. Lake responses to these changes will not be homogeneous, and better understanding the geographic drivers of C and Hg storage in lake sediments will help improve prediction of these imperfectly coupled elements at the watershed level.

2.6.5 Acknowledgements

We thank M. Bélair, for her involvement in fieldwork logistic and execution, as well as her help in laboratory analysis. We also thanks K. Jin, M.Hassan, S. Chokhachi, M. Camiré and all Lapierre laboratories members for the field help and analyses assistances, D. Bélanger for the multiples analytical assistance, and Irene Gregory-Eaves for her insightful advice and comments. Funding for this study was provided by Hydro-Quebec, NSERC, the Canada Research Chair Program. This work is a contribution to the Groupe de Recherche Interuniversitaire en Limnologie (GRIL), a strategic research group funded by Fonds de Recherche du

Quebec: Nature and Technologie (FRQNT). This work was carried out on the traditional lands of the Eeyou Istchee (Cris), Ekuanitshit (Innus) and Anishinabe (Algonquin).

2.7 Supplementary Material

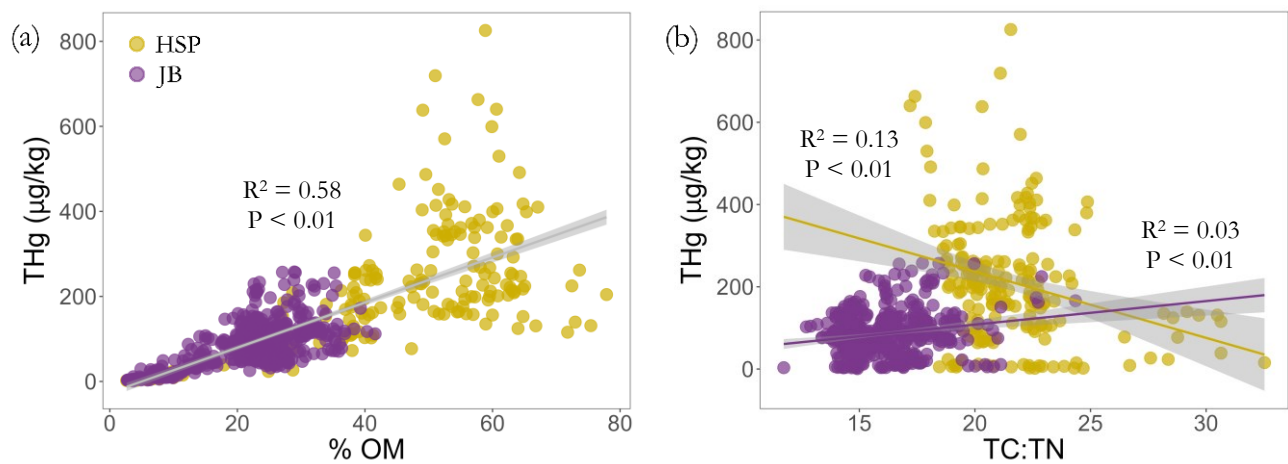


Figure S 1 : Statistical relationships between THg concentration and (a) %OM (b) TC:TN across all depths of sediment cores in 10 lakes from HSP (yellow) and 15 lakes from JB (purple).

Chapitre 3 : conclusion

3.1 Retour sur les objectifs

L'objectif principal de cette étude était de mieux comprendre comment la composition et la concentration de C et Hg ainsi que leur couplage varient dans les sédiments des lacs boréaux, dans un contexte temporel et spatial. Pour répondre à cet objectif, une approche comparative a été utilisée sur les données amassées dans 42 lacs échantillonnés et distribués dans trois régions boréales. Pour chacun des lacs, les concentrations et la composition du C, Hg et leurs couplages ont été analysés dans les carottes de sédiments et dans les sédiments de surface. Pour chacun des lacs, les données physico-chimiques (DOC, %DO, Z_{max} , LA, etc.) ont été récoltées. Les différences temporelles ont été observées en comparant les concentrations (C, Hg) des carottes de sédiments entre les régions et selon le temps approximatif (récent, post-industriel versus vieux/historique, pré-industriel). La nature et concentration du C ont été mises en relation avec le Hg, tout en comparant cet effet entre les régions et selon le temps. Les différences spatiales et les régulateurs de C et Hg dans les sédiments ont été identifiés avec les concentrations des sédiments de surface (OM, Hg) des trois régions et les variables géomorphologiques et chimiques.

Le premier objectif était d'identifier plus spécifiquement les changements temporels dans les concentrations et compositions de C et Hg, sous l'influence de perturbations historiques, considérant une certaine variation spatiale. Dans un contexte où l'industrialisation et les changements climatiques modifient les apports en C et Hg dans les lacs (Isidorova et al., 2016), nos hypothèses concernant les tendances temporelles étaient que les concentrations de C et Hg devraient être plus importantes dans les sédiments récents et diminuer avec la profondeur. Il était attendu que les ratios C : N (indice de la composition du C) vont augmenter avec la profondeur des sédiments, passant d'une dominance de type humique avec une fraction importante de composante protéique en surface vers du C exclusivement (ou presque) de type humique en profondeur (composition préférentiellement labile en surface). Ces changements pourraient d'ailleurs être disproportionnellement apparents pour les lacs recevant des apports importants de C et Hg après avoir été inondés par les réservoirs. Nos estimations des concentrations dans les carottes de sédiments étaient distinctes selon la région (HSP, JB) et montraient une augmentation dans les sédiments récents seulement pour le Hg (fig. 2.3c). Par contre, il n'y avait aucune différence marquante entre les sédiments récent et historique pour le C (fig. 2.3a) et le ratio C :N (fig. 2.3b). En général, les lacs ennoyés présentaient des concentrations et augmentations similaires aux autres lacs (fig. 2.3), à l'exception de deux lacs ennoyés de la

région JB qui montraient un enrichissement important de Hg dans les sédiments récents ($\sim 4x$). Notre étude montre que le Hg continue d'augmenter dans les sédiments boréaux, et ce même si les dépositions atmosphériques sont en diminution (Muir et al., 2009), impliquant que d'autres facteurs comme le climat, l'asynchronie entre les apports direct et indirect, ainsi que les variables physico-chimiques vont influencer les apports en Hg des milieux terrestres.

Le deuxième objectif était de déterminer comment le niveau de couplage entre les concentrations de C et de Hg changerait au cours du temps et selon les régions, en incluant la composition du C. Considérant que le C allochtone et le Hg sont transportés ensemble vers les sédiments (Moingt et al., 2014), que leur accumulation dans les sédiments est régulée par des facteurs de contrôle communs, mais que la remobilisation du C et du Hg vers la colonne d'eau ne se fera pas nécessairement aux mêmes taux, les hypothèses concernant l'accumulation du Hg et la conservation du ratio C : Hg dans les sédiments étaient que 1) le niveau de couplage changerait selon la région, 2) que les sédiments récents auraient plus de perte de C par rapport au Hg et que 3) qu'une forte dominance de composante humique (telle que déterminé par les analyses optiques de la composition du COD) serait associée à de plus fortes concentrations de Hg. Nos données ne montrent pas de différence dans la relation C-Hg entre les régions, même si les concentrations étaient plus élevées pour la région HSP (fig. 2.4a), ce qui prouve que la relation C-Hg est assez stable même sur un large gradient spatial. Les résultats montrent qu'effectivement, les sédiments récents ont une concentration de Hg plus élevée par rapport au C que les sédiments historiques (fig. 2.4b), prouvant une accumulation préférentielle du Hg dans les sédiments récents, ou une perte de C. De plus, la composition du MODf de l'eau interstitielle s'est révélée être une bonne variable prédictive du Hg dans les sédiments. Les sédiments récents et historiques montraient une association similaire entre le C et le Hg, soit positive pour le C associé à une origine terrestre et négative pour le C associé à une composition protéique (fig. 2.6cd). Cumulées, ces informations permettent de répondre aux premier et deuxième objectifs en démontrant que les sédiments récents conservent préférentiellement le Hg et que le C est probablement perdu dans les premiers cm par minéralisation. Ceci pourrait être d'autant plus le cas si le C est davantage réactif (plus d'activité microbienne, composition protéique), ce qui expliquerait un ratio Hg :C plus grand dans les sédiments récents ainsi que l'absence d'augmentation de concentration de C malgré les augmentations potentielles d'apport en C (brunissement, érosion, précipitation) (fig. 3.1) (Drake et al., 2018; Isidorova et al., 2016; Jenny et al., 2019).

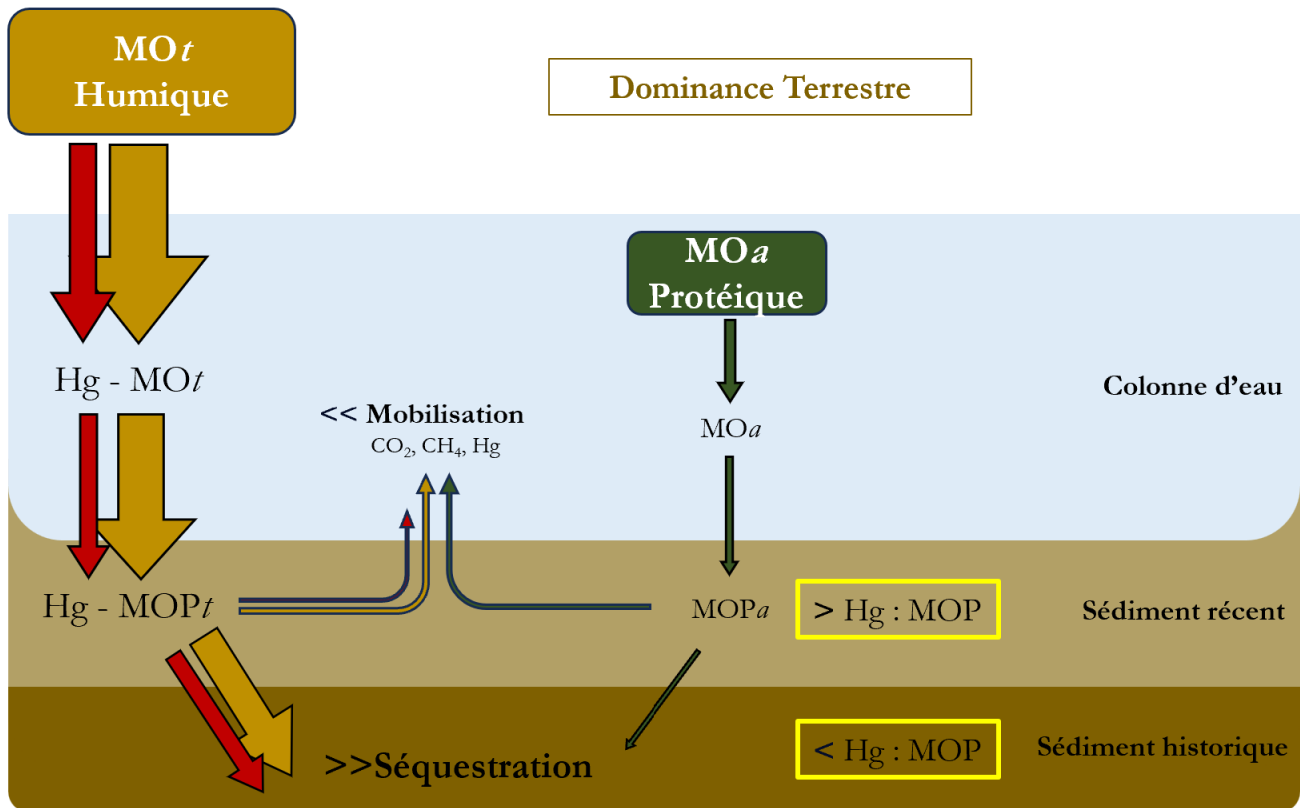


Figure 3. 1 : Schéma conceptuel du couplage Hg-C (représenté par le ratio Hg : MOP, encadré jaune) dans les sédiments récents et historiques. La grosseur des flèches représente les proportions de Hg (rouge) et MO (vert, orange) qui sont transportées. La dominance des entrées de MO terrestre (MO_t , en orange) montre une séquestration préférentielle, et une plus grande accumulation de Hg (co-transport). Les faibles entrées de MO algale (MO_a , en vert), ainsi qu'une portion des apports terrestres (MO_t) montrent une mobilisation préférentielle dans les sédiments récents (où l'activité microbienne est plus élevée), menant ainsi à une perte disproportionnée de MO et à un ratio Hg : MOP plus grand dans les sédiments récents.

Le troisième objectif consistait à définir les tendances spatiales des concentrations de Hg et C des sédiments de surface selon les propriétés des lacs (chimie de l'eau, morphologie). Les hypothèses étaient qu'il y aurait une distinction entre les régions pour les concentrations de Hg et C selon leurs propriétés, que les lacs ayant une morphologie qui favorise de fortes pentes (petits, profonds, haute altitude) favoriseraient une forte accumulation dans les sédiments et que les lacs ayant de fortes concentrations de DOC, Hg, nutriments avec peu d'oxygène dans l'eau auraient de fortes concentrations de Hg et C dans les sédiments. Nos résultats présentent une distinction particulière pour une des régions (JB) et les concentrations dans les sédiments étaient particulièrement régulées par les variables physiques. Comme attendu, l'aire du lac était négativement associée aux concentrations alors que la profondeur et l'altitude étaient positivement liées (fig. 2.7a). Les concentrations de Hg étaient les mieux expliquées par les variables physico-chimiques que le C (fig. 2.7b). Les

concentrations de DOC et Hg dans l'eau étonnamment expliquaient peu les concentrations dans les sédiments, même que le DOC était négativement lié au Hg dans les sédiments (fig. 2.7b). Les concentrations de nutriments (TN) avaient une relation positive avec les concentrations dans les sédiments, alors que le pH et l'oxygène étaient négativement liés (fig. 2.7b). Ces données montrent que les concentrations de Hg et C dans les sédiments sont effectivement régies par des différences régionales et que les variations spatiales, principalement les facteurs physiques, sont d'important régulateur de l'accumulation de C et Hg dans les sédiments boréaux.

3.2 Recherche future et implications

Les régions boréales sont particulièrement sensibles aux changements climatiques (Edlund et al., 2022) et sachant que la paléolimnologie permet la visualisation de l'historique des états passé et présent d'un système (Gros et al., 2023), l'étude des carottes de sédiments, surtout sur un large gradient spatial, est importante. Nos résultats sur les changements récents dans les carottes de sédiments montrent justement une augmentation marquée du Hg qui est généralisée dans les deux régions d'intérêt. Ces estimations ont été faites en comparant les 5 premiers cm du reste de la carotte. Sachant que les taux de sédimentation ne sont pas les mêmes dans chacun des lacs, cette estimation nous permet quand même de capter approximativement les changements récents dans les sédiments. Il serait intéressant d'améliorer cette estimation en calculant un facteur d'enrichissement du Hg dans l'intervalle d'intérêt, permettant ainsi de mieux cerner la période pré et post-industrielle (Cheney et al., 2023; Roberts et al., 2021), ou encore d'utiliser des modèles non linéaires. Néanmoins, nos estimations ont permis une meilleure compréhension des augmentations de Hg dans les sédiments, montrant une séquestration potentiellement préférentielle du Hg dans les archives sédimentaires, probablement en lien avec la mobilité du C dans les sédiments récents.

Dans les lacs boréaux, où la dominance de C allochtone est importante, la composition du DOMf dans l'eau interstitielle des sédiments s'est avérée être un bon prédicteur des concentrations de Hg. Sachant que les apports en C terrestres et le Hg sont en augmentation (Isidorova et al., 2016), la formation du MeHg pourrait également augmenter dans les sédiments (Bravo et al., 2017; Callister & Winfrey, 1986). Normalement, la MO qui provient de la production interne du lac (phytoplancton) est plus réactive et favorise les activités bactériennes, ce qui augmente les taux de méthylation du Hg dans les sédiments (Bravo et al., 2017; Jiang et al., 2018). Par contre, certains lacs dont les apports en MO terrestre sont grands montrent également des concentrations de MeHg plus élevées, tout simplement via le co-transport (avec la MO) depuis le bassin

versant jusqu'aux sédiments (Bravo et al., 2017). Il serait intéressant de voir si la composition de l'eau interstitielle est également un bon prédicteur de MeHg dans les sédiments et ainsi mieux comprendre comment la nature des sédiments et les proportions des différentes compositions du C influencent la production et le transport du MeHg dans les sédiments. Les analyses optiques de l'eau interstitielle, à notre connaissance n'avaient jamais été explorées sur une séquence temporelle (archives sédimentaires), et ces mesures se sont avérées être un outil important dans la compréhension du couplage C-Hg. Ces analyses pourraient être utilisées en combinaison avec des taux de sédimentation pour avoir une estimation quantitative de l'accumulation de différentes formes de Hg et particulièrement de C. Cette méthode pourrait aussi être utilisée à d'autres fins dans les sédiments afin d'approfondir les connaissances sur le couplage MeHg-C, ou encore de perfectionner la compréhension de la dynamique du C dans les milieux aquatiques en lien avec les changements de composition du C dans les sédiments, à l'aide d'approches isotopiques (Tamalavage et al., 2018). La composition du MODf, en plus d'avoir confirmé le lien préférentiel entre le Hg et le C de composition humique, ouvre également une différente perspective de recherche pour de futures études sur les sédiments.

Les concentrations de C et Hg ainsi que leur couplage ont déjà été étudiés dans les sédiments (Benoy et al., 2007; Feyte et al., 2012; Richardson et al., 2021), mais rarement sur une échelle inter-régionale en haute latitude et en lien avec les propriétés physico-chimiques des lacs. L'influence prédominante des facteurs externes (morphologie, altitude) sur la capacité d'accumulation dans les sédiments a été démontrée dans notre étude. Sachant que les facteurs externes sont les principaux régulateurs de la dynamique du C et du Hg, il serait intéressant de voir encore une fois sur une échelle régionale, l'effet complet du bassin versant (aire, ratio) et de sa composition en termes de végétation et de proportion de milieux humides. Il serait intéressant d'observer l'effet de ces propriétés sur les concentrations de MeHg dans les sédiments. D'ailleurs, puisque les milieux humides sont connus pour être de bons sites de méthylation du Hg en raison de leurs potentiels anoxiques, les lacs dont le bassin versant contient beaucoup de milieux humides devraient recevoir d'importants apports en MeHg (Branfireun & Roulet, 2002; Ravichandran, 2004) qui pourront s'accumuler dans les sédiments (Kainz & Lucotte, 2006). Dans un contexte de changement dans la dynamique des apports en Hg et C, identifier les réponses contrastées des lacs face aux changements (i.e. climat, érosion) selon leurs facteurs géographiques peut nous permettre de mieux prédire l'accumulation du Hg et du C.

De façon générale, les résultats de notre étude améliorent les connaissances sur les changements temporels des concentrations de C et de Hg dans les sédiments sur un large spectre de propriétés géographiques contenues dans les paysages boréaux. On connaît maintenant mieux comment les changements d'origine anthropique responsables des altérations dans les sources de C et les apports en Hg, ainsi que des déséquilibres

environnementaux (i.e. climat, précipitation) modifient la dynamique, la composition et l'accumulation du C et Hg et leurs couplages dans les sédiments. Il est important de continuer d'acquérir des connaissances sur la capacité des lacs à séquestrer le C et le Hg, ainsi que mieux connaître la dynamique de ces éléments dans le contexte actuel de changements perpétuels.

Références

- Anderson, N. J., Engstrom, D. R., Leavitt, P. R., Flood, S. M., & Heathcote, A. J. (2020). Changes in coupled carbon–nitrogen dynamics in a tundra ecosystem predate post-1950 regional warming. *Communications Earth & Environment*, 1(1), 1–6. <https://doi.org/10.1038/s43247-020-00036-z>
- Anderson, N. J., Heathcote, A. J., Engstrom, D. R., & Globocarb data contributors. (2020a). Anthropogenic alteration of nutrient supply increases the global freshwater carbon sink. *Science Advances*, 6(16), Article 16. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aaw2145>
- Anderson, N. J., Heathcote, A. J., Engstrom, D. R., & Globocarb data contributors. (2020b). Anthropogenic alteration of nutrient supply increases the global freshwater carbon sink. *Science Advances*, 6(16), eaaw2145. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aaw2145>
- Bartosiewicz, M., Przytulska, A., Lapierre, J.-F., Laurion, I., Lehmann, M. F., & Maranger, R. (2019). Hot tops, cold bottoms: Synergistic climate warming and shielding effects increase carbon burial in lakes. *Limnology and Oceanography Letters*, 4(5), Article 5. <https://doi.org/10.1002/lol2.10117>
- Baud, A., Aulard, C., Ghanbari, H., Fradette, M., Antoniadis, D., del Giorgio, P., Huot, Y., Francus, P., Smol, J., & Gregory-Eaves, I. (2022). A framework for 210Pb model selection and its application to 37 cores from Eastern Canada to identify the dynamics and drivers of lake sedimentation rates. *Earth Surface Processes and Landforms*, 47(10), 2518–2530. <https://doi.org/10.1002/esp.5391>
- Baud, A., Jenny, J.-P., Francus, P., & Gregory-Eaves, I. (2021). Global acceleration of lake sediment accumulation rates associated with recent human population growth and land-use changes. *Journal of Paleolimnology*, 66(4), 453–467. <https://doi.org/10.1007/s10933-021-00217-6>
- Beaulieu, M., Amyot, M., Griffiths, K., Dastoor, A., Jeziorski, A., & Gregory-Eaves, I. (2024). Organic matter, eutrophication, and increased mass accumulation rates in the Anthropocene are the main drivers of mercury concentrations and historical enrichment in Canadian lake sediments. *Limnology and Oceanography*, 69(2), 434–448. <https://doi.org/10.1002/lno.12496>

- Belzile, N., Lang, C.-Y., Chen, Y.-W., & Wang, M. (2008). The competitive role of organic carbon and dissolved sulfide in controlling the distribution of mercury in freshwater lake sediments. *Science of The Total Environment*, 405(1), 226–238. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.06.034>
- 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>
- Benoy, G., Cash, K., McCauley, E., & Wrona, F. (2007). Carbon dynamics in lakes of the boreal forest under a changing climate. *Environmental Reviews*, 15(NA), Article NA. <https://doi.org/10.1139/A07-006>
- Blanchfield, P. J., Rudd, J. W. M., Hrenchuk, L. E., Amyot, M., Babiarz, C. L., Beaty, K. G., Bodaly, R. A. D., Branfireun, B. A., Gilmour, C. C., Graydon, J. A., Hall, B. D., Harris, R. C., Heyes, A., Hintelmann, H., Hurley, J. P., Kelly, C. A., Krabbenhoft, D. P., Lindberg, S. E., Mason, R. P., ... Tate, M. T. (2022). Experimental evidence for recovery of mercury-contaminated fish populations. *Nature*, 601(7891), 74–78. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-04222-7>
- Bonville, J. D., Amyot, M., Giorgio, P. del, Tremblay, A., Bilodeau, F., Ponton, D. E., & Lapierre, J.-F. (2020). Mobilization and Transformation of Mercury Across a Dammed Boreal River Are Linked to Carbon Processing and Hydrology. *Water Resources Research*, 56(10), e2020WR027951. <https://doi.org/10.1029/2020WR027951>
- Boszke, L., Kowalski, A., Glosifidka, G., Szarek, R., & Siepak, J. (2003). Environmental factors Affecting Speciation of Mercury in the Bottom Sediments; an Overview. *Polish Journal of Environmental Studies*, 12(1), 9.
- Bouffard, A., & Amyot, M. (2009). Importance of elemental mercury in lake sediments. *Chemosphere*, 74(8), 1098–1103. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.10.045>
- Brandt, J. P., Flannigan, M. D., Maynard, D. G., Thompson, I. D., & Volney, W. J. A. (2013). An introduction to Canada's boreal zone: Ecosystem processes, health, sustainability, and environmental issues. *Environmental Reviews*, 21(4), 207–226. <https://doi.org/10.1139/er-2013-0040>
- Branfireun, B. A., & Roulet, N. T. (2002). Controls on the fate and transport of methylmercury in a boreal headwater catchment, northwestern Ontario, Canada. *Hydrology and Earth System Sciences*, 6(4), 785–794. <https://doi.org/10.5194/hess-6-785-2002>
- Bravo, A. (2010). Reservoirs as a trap for pollutants: Mercury in the Babeni Reservoir. *NEAR Curriculum in Natural Environmental Science, Terre et Environnement*, 211–219.

- 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*(1), 14255. <https://doi.org/10.1038/ncomms14255>
- Brothers, S., Vermaire, J. C., & Gregory-Eaves, I. (2008). Empirical models for describing recent sedimentation rates in lakes distributed across broad spatial scales. *Journal of Paleolimnology*, *40*(4), 1003–1019. <https://doi.org/10.1007/s10933-008-9212-8>
- Callister, Steven M., & Winfrey, Michael R. (1986). Microbial methylation of mercury in upper Wisconsin river sediments. *Water, Air, and Soil Pollution*, *29*(4). <https://doi.org/10.1007/BF00283450>
- Canadian Council of Ministers of the Environment (Ed.). (1999). *Canadian environmental quality guidelines*.
- Canredon, A., Anschutz, P., Buquet, D., Charbonnier, C., Amouroux, D., Tessier, E., Poirier, D., Bujan, S., Devaux, L., Gouillieux, B., Gentès, S., Legeay, A., Feurtet-Mazel, A., Galaup, S., & Maury-Brachet, R. (2019). Lake sediment mercury biogeochemistry controlled by sulphate input from drainage basin. *Applied Geochemistry*, *104*, 135–145. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.03.023>
- Chapman, P. M., Wang, F., Germano, J. D., & Batley, G. (2002). Pore water testing and analysis: The good, the bad, and the ugly. *Marine Pollution Bulletin*, *44*(5), 359–366. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(01\)00243-0](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(01)00243-0)
- Cheney, C. L., Eccles, K. M., Kimpe, L. E., Lehnerr, I., & Blais, J. M. (2023). Mercury deposition to lake sediments near historic gold mines in northern Canada. *Environmental Pollution*, 123038. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.123038>
- Chmiel, H. E., Niggemann, J., Kokic, J., Ferland, M., Dittmar, T., & Sobek, S. (2015). Uncoupled organic matter burial and quality in boreal lake sediments over the Holocene. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, *120*(9), Article 9. <https://doi.org/10.1002/2015JG002987>
- Clayer, F., Gélinas, Y., Tessier, A., & Gobeil, C. (2020). Mineralization of organic matter in boreal lake sediments: Rates, pathways, and nature of the fermenting substrates. *Biogeosciences*, *17*(18), 4571–4589. <https://doi.org/10.5194/bg-17-4571-2020>
- Clow, D. W., Stackpoole, S. M., Verdin, K. L., Butman, D. E., Zhu, Z., Krabbenhoft, D. P., & Striegl, R. G. (2015). Organic Carbon Burial in Lakes and Reservoirs of the Conterminous United States. *Environmental Science & Technology*, *49*(13), 7614–7622. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00373>
- Cohen, M., Artz, R., Draxler, R., Miller, P., Poissant, L., Niemi, D., Ratté, D., Deslauriers, M., Duval, R., Laurin, R., Slotnick, J., Nettesheim, T., & McDonald, J. (2004). Modeling the atmospheric transport and deposition of

mercury to the Great Lakes. *Environmental Research*, 95(3), 247–265.

<https://doi.org/10.1016/j.envres.2003.11.007>

Cole, J. J., Prairie, Y. T., Caraco, N. F., McDowell, W. H., Tranvik, L. J., Striegl, R. G., Duarte, C. M., Kortelainen, P., Downing, J. A., Middelburg, J. J., & Melack, J. (2007). Plumbing the Global Carbon Cycle: Integrating Inland Waters into the Terrestrial Carbon Budget. *Ecosystems*, 10(1), 172–185. <https://doi.org/10.1007/s10021-006-9013-8>

Crann, C. A., Murseli, S., St-Jean, G., Zhao, X., Clark, I. D., & Kieser, W. E. (2017). First Status Report on Radiocarbon Sample Preparation Techniques at the A.E. Lalonde AMS Laboratory (Ottawa, Canada). *Radiocarbon*, 59(3), 695–704. <https://doi.org/10.1017/RDC.2016.55>

Cui, H. (2022). Characterization of mercury binding to different molecular weight fractions of dissolved organic matter. *Journal of Hazardous Materials*.

Das, B. K. (2002). Biogeochemistry as an Indicator of Organic Matter Sources, Paleolimnological and Paleoenvironmental Changes in Lacustrine Sediments—A Study of Two Himalayan Lakes. *Environmental Geosciences*, 9(3), 115–126. <https://doi.org/10.1046/j.1526-0984.2002.93005.x>

Dastoor, A., Ryzhkov, A., Durnford, D., Lehnherr, I., Steffen, A., & Morrison, H. (2015). Atmospheric mercury in the Canadian Arctic. Part II: Insight from modeling. *Science of The Total Environment*, 509–510, 16–27. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.112>

de Morais, C. P., Tadini, A. M., Bento, L. R., Oursel, B., Guimaraes, F. E. G., Martin-Neto, L., Mounier, S., & Milori, D. M. B. P. (2021). Assessing extracted organic matter quality from river sediments by elemental and molecular characterization: Application to the Tietê and Piracicaba Rivers (São Paulo, Brazil). *Applied Geochemistry*, 131, 105049. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.105049>

Dean, W. E. (1974). Determination of Carbonate and Organic Matter in Calcareous Sediments and Sedimentary Rocks by Loss on Ignition: Comparison With Other Methods. *SEPM Journal of Sedimentary Research*, Vol. 44. <https://doi.org/10.1306/74D729D2-2B21-11D7-8648000102C1865D>

Demers, J. D., Driscoll, C. T., Fahey, T. J., & Yavitt, J. B. (2007). MERCURY CYCLING IN LITTER AND SOIL IN DIFFERENT FOREST TYPES IN THE ADIRONDACK REGION, NEW YORK, USA. *Ecological Applications*, 17(5), 1341–1351. <https://doi.org/10.1890/06-1697.1>

Domagalski, J., Majewski, M. S., Alpers, C. N., Eckley, C. S., Eagles-Smith, C. A., Schenk, L., & Wherry, S. (2016). Comparison of mercury mass loading in streams to atmospheric deposition in watersheds of Western North America: Evidence for non-atmospheric mercury sources. *Science of The Total Environment*, 568, 638–650. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.112>

- Drake, T. W., Raymond, P. A., & Spencer, R. G. M. (2018). Terrestrial carbon inputs to inland waters: A current synthesis of estimates and uncertainty. *Limnology and Oceanography Letters*, 3(3), 132–142. <https://doi.org/10.1002/lo2.10055>
- Edlund, M. B., Ramstack Hobbs, J. M., Heathcote, A. J., Engstrom, D. R., Saros, J. E., Strock, K. E., Hobbs, W. O., Andresen, N. A., & VanderMeulen, D. D. (2022). Physical characteristics of northern forested lakes predict sensitivity to climate change. *Hydrobiologia*, 849(12), Article 12. <https://doi.org/10.1007/s10750-022-04887-9>
- Ferland, M.-E., del Giorgio, P. A., Teodoru, C. R., & Prairie, Y. T. (2012). Long-term C accumulation and total C stocks in boreal lakes in northern Québec. *Global Biogeochemical Cycles*, 26(4). <https://doi.org/10.1029/2011GB004241>
- Ferland, M.-E., Prairie, Y. T., Teodoru, C., & del Giorgio, P. A. (2014). Linking organic carbon sedimentation, burial efficiency, and long-term accumulation in boreal lakes. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 119(5), 836–847. <https://doi.org/10.1002/2013JG002345>
- 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>
- Feyte, S., Tessier, A., Gobeil, C., & Cossa, D. (2010). In situ adsorption of mercury, methylmercury and other elements by iron oxyhydroxides and organic matter in lake sediments. *Applied Geochemistry*, 25(7), Article 7. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.04.005>
- Fink-Mercier, C., Lapierre, J., Amyot, M., & del Giorgio, P. A. (2022). Concentrations and Yields of Total Hg and MeHg in Large Boreal Rivers Linked to Water and Wetland Coverage in the Watersheds. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 127(5), Article 5. <https://doi.org/10.1029/2022JG006892>
- Fox, J., Weisberg, S., Price, B., Adler, D., Bates, D., Baud-Bovy, G., Bolker, B., Ellison, S., Firth, D., Friendly, M., Gorjanc, G., Graves, S., Heiberger, R., Krivitsky, P., Laboissiere, R., Maechler, M., Monette, G., Murdoch, D., Nilsson, H., ... R-Core. (2023). *car: Companion to Applied Regression (3.1-2)* [Computer software]. <https://cran.r-project.org/web/packages/car/index.html>
- Gälman, V., Rydberg, J., de-Luna, S. S., Bindler, R., & Renberg, I. (2008). Carbon and nitrogen loss rates during aging of lake sediment: Changes over 27 years studied in varved lake sediment. *Limnology and Oceanography*, 53(3), Article 3. <https://doi.org/10.4319/lo.2008.53.3.1076>
- Grigal, D. F. (2002). *Inputs and outputs of mercury from terrestrial watersheds: A review*. 10, 39.
- Gros, M., Zilkey, D. R., Griffiths, K. T., Pham, J., MacKeigan, P. W., Taranu, Z. E., Aulard, C., Baud, A., Garner, R. E., Ghanbari, H., Lachapelle, M., Monchamp, M.-È., Paquette, C., Antoniadis, D., Francus, P., Smol, J. P., &

- Gregory-Eaves, I. (2023). Long-term environmental changes in the Canadian boreal zone: Synthesizing temporal trends from lake sediment archives to inform future sustainability. *Environmental Reviews*, er-2023-0006. <https://doi.org/10.1139/er-2023-0006>
- Gu, B., Bian, Y., Miller, C. L., Dong, W., Jiang, X., & Liang, L. (2011). Mercury reduction and complexation by natural organic matter in anoxic environments. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(4), 1479–1483. <https://doi.org/10.1073/pnas.1008747108>
- Gudasz, C., Bastviken, D., Premke, K., Steger, K., & Tranvik, L. J. (2012). Constrained microbial processing of allochthonous organic carbon in boreal lake sediments. *Limnology and Oceanography*, 57(1), 163–175. <https://doi.org/10.4319/lo.2012.57.1.0163>
- Gudasz, C., Bastviken, D., Steger, K., Premke, K., Sobek, S., & Tranvik, L. J. (2010). Temperature-controlled organic carbon mineralization in lake sediments. *Nature*, 466(7305), 478–481. <https://doi.org/10.1038/nature09186>
- Guillemette, F., von Wachenfeldt, E., Kothawala, D. N., Bastviken, D., & Tranvik, L. J. (2017). Preferential sequestration of terrestrial organic matter in boreal lake sediments: Preferential Terrestrial C Sequestration. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 122(4), 863–874. <https://doi.org/10.1002/2016JG003735>
- Harris, R. C., Rudd, J. W. M., Amyot, M., Babiarz, C. L., Beaty, K. G., Blanchfield, P. J., Bodaly, R. A., Branfireun, B. A., Gilmour, C. C., Graydon, J. A., Heyes, A., Hintelmann, H., Hurley, J. P., Kelly, C. A., Krabbenhoft, D. P., Lindberg, S. E., Mason, R. P., Paterson, M. J., Podemski, C. L., ... Tate, M. T. (2007). Whole-ecosystem study shows rapid fish-mercury response to changes in mercury deposition. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(42), 16586–16591. <https://doi.org/10.1073/pnas.0704186104>
- Hassan, M., Talbot, J., Arsenault, J., Martinez-Cruz, K., Sepulveda-Jauregui, A., Hoyos-Santillan, J., & Lapierre, J.-F. (2023). Linking Dissolved Organic Matter to CO₂ and CH₄ Concentrations in Canadian and Chilean Peatland Pools. *Global Biogeochemical Cycles*, 37(4), e2023GB007715. <https://doi.org/10.1029/2023GB007715>
- Heathcote, A. J., Anderson, N. J., Prairie, Y. T., Engstrom, D. R., & del Giorgio, P. A. (2015). Large increases in carbon burial in northern lakes during the Anthropocene. *Nature Communications*, 6(1), 10016. <https://doi.org/10.1038/ncomms10016>
- Hijmans, R. J., Barbosa, M., Ghosh, A., & Mandel, A. (2023). *geodata: Download Geographic Data* (0.5-9) [Computer software]. <https://cran.r-project.org/web/packages/geodata/index.html>
- Hijmans, R. J., Bivand, R., Pebesma, E., & Sumner, M. D. (2024). *terra: Spatial Data Analysis* (1.7-71) [Computer software]. <https://cran.r-project.org/web/packages/terra/index.html>

- Hijmans, R. J., Etten, J. van, Sumner, M., Cheng, J., Baston, D., Bevan, A., Bivand, R., Busetto, L., Canty, M., Fasoli, B., Forrest, D., Ghosh, A., Golicher, D., Gray, J., Greenberg, J. A., Hiemstra, P., Hingee, K., Ilich, A., Geosciences, I. for M. A., ... Wueest, R. (2023). *raster: Geographic Data Analysis and Modeling* (3.6-26) [Computer software]. <https://cran.r-project.org/web/packages/raster/index.html>
- Houle, D., Khadra, M., Marty, C., & Couture, S. (2020). Influence of hydro-morphologic variables of forested catchments on the increase in DOC concentration in 36 temperate lakes of eastern Canada. *Science of The Total Environment*, 747, 141539. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141539>
- Hur, J., Lee, B.-M., & Shin, K.-H. (2014). Spectroscopic characterization of dissolved organic matter isolates from sediments and the association with phenanthrene binding affinity. *Chemosphere*, 111, 450–457. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.018>
- Ishii, S. K. L., & Boyer, T. H. (2012). Behavior of Reoccurring PARAFAC Components in Fluorescent Dissolved Organic Matter in Natural and Engineered Systems: A Critical Review. *Environmental Science & Technology*, 46(4), 2006–2017. <https://doi.org/10.1021/es2043504>
- Isidorova, A., Bravo, A. G., Riise, G., Bouchet, S., Björn, E., & Sobek, S. (2016). The effect of lake browning and respiration mode on the burial and fate of carbon and mercury in the sediment of two boreal lakes. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 121(1), 233–245. <https://doi.org/10.1002/2015JG003086>
- Jenny, J.-P., Koirala, S., Gregory-Eaves, I., Francus, P., Niemann, C., Ahrens, B., Brovkin, V., Baud, A., Ojala, A. E. K., Normandeau, A., Zolitschka, B., & Carvalhais, N. (2019). Human and climate global-scale imprint on sediment transfer during the Holocene. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 116(46), Article 46. <https://doi.org/10.1073/pnas.1908179116>
- Jiang, S., Liu, X., & Chen, Q. (2011). Distribution of total mercury and methylmercury in lake sediments in Arctic Ny-Ålesund. *Chemosphere*, 83(8), 1108–1116. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.01.031>
- Jiang, T., Bravo, A. G., Skyllberg, U., Björn, E., Wang, D., Yan, H., & Green, N. W. (2018). Influence of dissolved organic matter (DOM) characteristics on dissolved mercury (Hg) species composition in sediment porewater of lakes from southwest China. *Water Research*, 146, 146–158. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.08.054>
- Kainz, M., & Lucotte, M. (2006). Mercury Concentrations in Lake Sediments – Revisiting the Predictive Power of Catchment Morphometry and Organic Matter Composition. *Water, Air, and Soil Pollution*, 170(1), 173–189. <https://doi.org/10.1007/s11270-006-3009-z>
- Kamman, N. C., & Engstrom, D. R. (2002). Historical and present fluxes of mercury to Vermont and New Hampshire lakes inferred from 210Pb dated sediment cores. *Atmospheric Environment*, 36(10), 1599–1609. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00091-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00091-2)

- Keller, W. (Bill), Paterson, A. M., Rühland, K. M., & Blais, J. M. (2014). Introduction—Environmental Change in the Hudson and James Bay Region. *Arctic, Antarctic, and Alpine Research*, *46*(1), 2–5.
<https://doi.org/10.1657/1938-4246-46.1.2>
- Landers, D. H., Gubala, C., Verta, M., Lucotte, M., Johansson, K., Vlasova, T., & Lockhart, W. L. (1998). Using lake sediment mercury flux ratios to evaluate the regional and continental dimensions of mercury deposition in arctic and boreal ecosystems. *Atmospheric Environment*, *32*(5), 919–928. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00116-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00116-7)
- Lapierre, J.-F., & del Giorgio, P. A. (2012). Geographical and environmental drivers of regional differences in the lake pCO₂ versus DOC relationship across northern landscapes. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, *117*(G3), Article G3. <https://doi.org/10.1029/2012JG001945>
- 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>
- Lemon, J., Bolker, B., Oom, S., Klein, E., Rowlingson, B., Wickham, H., Tyagi, A., Eterradosi, O., Grothendieck, G., Toews, M., Kane, J., Turner, R., Witthoft, C., Stander, J., Petzoldt, T., Duursma, R., Biancotto, E., Levy, O., Dutang, C., ... Murdoch, D. (2023). *plotrix: Various Plotting Functions* (3.8-4) [Computer software]. <https://cran.r-project.org/web/packages/plotrix/index.html>
- Li, X., Talbot, J., King, J., & Wang, M. (2023). Effects of road dust on vegetation composition and surface chemistry of three ombrotrophic peatlands in eastern Canada. *Geoderma*, *439*, 116665.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2023.116665>
- Liang, X., Lu, X., Zhao, J., Liang, L., Zeng, E. Y., & Gu, B. (2019). Stepwise Reduction Approach Reveals Mercury Competitive Binding and Exchange Reactions within Natural Organic Matter and Mixed Organic Ligands. *Environmental Science & Technology*, *53*(18), 10685–10694. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02586>
- Liland, K. H., Mevik, B.-H., Wehrens, R., & Hiemstra, P. (2023). *pls: Partial Least Squares and Principal Component Regression* (2.8-3) [Computer software]. <https://cran.r-project.org/web/packages/pls/index.html>
- Mahapatra, D. M. (2011). C:N ratio of Sediments in a sewage fed Urban Lake. *INTERNATIONAL JOURNAL OF GEOLOGY*, *5*(3), 8.
- Mendonça, R., Müller, R. A., Clow, D., Verpoorter, C., Raymond, P., Tranvik, L. J., & Sobek, S. (2017). Organic carbon burial in global lakes and reservoirs. *Nature Communications*, *8*(1), 1694.
<https://doi.org/10.1038/s41467-017-01789-6>

- Mielnik, L., & Kowalczyk, P. (2018). Optical characteristic of humic acids from lake sediments by excitation-emission matrix fluorescence with PARAFAC model. *Journal of Soils and Sediments*, 18(8), 2851–2862. <https://doi.org/10.1007/s11368-018-1947-x>
- Millera Ferriz, L., Ponton, D. E., Storck, V., Leclerc, M., Bilodeau, F., Walsh, D. A., & Amyot, M. (2021). Role of organic matter and microbial communities in mercury retention and methylation in sediments near run-of-river hydroelectric dams. *Science of The Total Environment*, 774, 145686. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145686>
- Moingt, M., Lucotte, M., Paquet, S., & Ghaleb, B. (2014). Deciphering the impact of land-uses on terrestrial organic matter and mercury inputs to large boreal lakes of central Québec using lignin biomarkers. *Applied Geochemistry*, 41, 34–48. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.11.008>
- Mostofa, K. M. G., Li, W., Wu, F., Liu, C.-Q., Liao, H., Zeng, L., & Xiao, M. (2018). Environmental characteristics and changes of sediment pore water dissolved organic matter in four Chinese lakes. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(3), 2783–2804. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0545-6>
- Mucci, A., Montgomery, S., Lucotte, M., Plourde, Y., Pichet, P., & Tra, H. V. (1995). Mercury remobilization from flooded soils in a hydroelectric reservoir of northern Quebec, La Grande-2: Results of a soil resuspension experiment. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 52(11), 2507–2517. <https://doi.org/10.1139/f95-841>
- Muir, D. C. G., Wang, X., Yang, F., Nguyen, N., Jackson, T. A., Evans, M. S., Douglas, M., Köck, G., Lamoureux, S., Pienitz, R., Smol, J. P., Vincent, W. F., & Dastoor, A. (2009). Spatial Trends and Historical Deposition of Mercury in Eastern and Northern Canada Inferred from Lake Sediment Cores. *Environmental Science & Technology*, 43(13), 4802–4809. <https://doi.org/10.1021/es8035412>
- Murphy, K. R., Stedmon, C. A., Wenig, P., & Bro, R. (2014). OpenFluor– an online spectral library of auto-fluorescence by organic compounds in the environment. *Anal. Methods*, 6(3), Article 3. <https://doi.org/10.1039/C3AY41935E>
- Nasr, M., & Arp, P. A. (2017). Mercury and Organic Matter Concentrations in Lake and Stream Sediments in relation to One Another and to Atmospheric Mercury Deposition and Climate Variations across Canada. *Journal of Chemistry*, 2017, e8949502. <https://doi.org/10.1155/2017/8949502>
- Outridge, Sanei, H., Stern, Hamilton, & Goodarzi, F. (2007). Evidence for Control of Mercury Accumulation Rates in Canadian High Arctic Lake Sediments by Variations of Aquatic Primary Productivity. *Environmental Science & Technology*, 41(15), 5259–5265. <https://doi.org/10.1021/es070408x>

- Pebesma, E., Bivand, R., Racine, E., Sumner, M., Cook, I., Keitt, T., Lovelace, R., Wickham, H., Ooms, J., Müller, K., Pedersen, T. L., Baston, D., & Dunnington, D. (2023). *sf: Simple Features for R* (1.0-15) [Computer software]. <https://cran.r-project.org/web/packages/sf/index.html>
- Pebesma, E., Sumner, M., Racine, E., Fantini, A., & Blodgett, D. (2023). *stars: Spatiotemporal Arrays, Raster and Vector Data Cubes* (0.6-4) [Computer software]. <https://cran.r-project.org/web/packages/stars/index.html>
- Perry, E., Norton, S. A., Kamman, N. C., Lorey, P. M., & Driscoll, C. T. (2005). Deconstruction of Historic Mercury Accumulation in Lake Sediments, Northeastern United States. *Ecotoxicology*, *14*(1–2), 85–99. <https://doi.org/10.1007/s10646-004-6261-2>
- Pilote, M., Houle, D., Gagnon, C., Suzanne, C., Dastoor, A., & Ryjkov, A. (2023). *Atmospheric Deposition And/Or Environmental Components, Which are the Key Factors Influencing Hg Levels and Trends in Temperate and Boreal Lakes?* (SSRN Scholarly Paper 4443703). <https://doi.org/10.2139/ssrn.4443703>
- Ravichandran, M. (2004). Interactions between mercury and dissolved organic matter—a review. *Chemosphere*, *55*(3), 319–331. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.011>
- Richardson, M., Chételat, J., MacMillan, G. A., & Amyot, M. (2021). Mercury concentrations and associations with dissolved organic matter are modified by water residence time in eastern Canadian lakes along a 30° latitudinal gradient. *Limnology and Oceanography*, *66*(S1), Article S1. <https://doi.org/10.1002/lno.11580>
- Roberts, S. L., Kirk, J. L., Muir, D. C. G., Wiklund, J. A., Evans, M. S., Gleason, A., Tam, A., Drevnick, P. E., Dastoor, A., Ryjkov, A., Yang, F., Wang, X., Lawson, G., Pilote, M., Keating, J., Barst, B. D., Ahad, J. M. E., & Cooke, C. A. (2021). Quantification of Spatial and Temporal Trends in Atmospheric Mercury Deposition across Canada over the Past 30 Years. *Environmental Science & Technology*, *55*(23), 15766–15775. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c04034>
- Rodríguez-Cardona, B. M., Houle, D., Couture, S., Lapierre, J.-F., & del Giorgio, P. A. (2023). Long-term trends in carbon and color signal uneven browning and terrestrialization of northern lakes. *Communications Earth & Environment*, *4*(1), Article 1. <https://doi.org/10.1038/s43247-023-00999-9>
- Rydberg, J., Gälman, V., Renberg, I., Bindler, R., Lambertsson, L., & Martínez-Cortizas, A. (2008). Assessing the Stability of Mercury and Methylmercury in a Varved Lake Sediment Deposit. *Environmental Science & Technology*, *42*(12), 4391–4396. <https://doi.org/10.1021/es7031955>
- Rydberg, J., Rösch, M., Heinz, E., & Biester, H. (2015). Influence of catchment vegetation on mercury accumulation in lake sediments from a long-term perspective. *Science of The Total Environment*, *538*, 896–904. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.133>

- Schindler, D. W., Curtis, P. J., Bayley, S. E., Parker, B. R., Beaty, K. G., & Stainton, M. P. (n.d.). *Climate-induced changes in the dissolved organic carbon budgets of boreal lakes*. 20.
- Shousha, S., Maranger, R., & Lapierre, J. (2021). Different forms of carbon, nitrogen, and phosphorus influence ecosystem stoichiometry in a north temperate river across seasons and land uses. *Limnology and Oceanography*, *66*(12), Article 12. <https://doi.org/10.1002/lno.11960>
- Shousha, S., Maranger, R., & Lapierre, J.-F. (2022). Contrasting seasons and land uses alter riverine dissolved organic matter composition. *Biogeochemistry*, *161*(2), 207–226. <https://doi.org/10.1007/s10533-022-00979-9>
- Skyllberg, U. (2008). Competition among thiols and inorganic sulfides and polysulfides for Hg and MeHg in wetland soils and sediments under suboxic conditions: Illumination of controversies and implications for MeHg net production. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, *113*(G2). <https://doi.org/10.1029/2008JG000745>
- Smol, J. P. (2009). *Pollution of Lakes and Rivers: A Paleoenvironmental Perspective*. John Wiley & Sons.
- Sobek, S., Durisch-Kaiser, E., Zurbrügg, R., Wongfun, N., Wessels, M., Pasche, N., & Wehrli, B. (2009). Organic carbon burial efficiency in lake sediments controlled by oxygen exposure time and sediment source. *Limnology and Oceanography*, *54*(6), 2243–2254. <https://doi.org/10.4319/lo.2009.54.6.2243>
- Solomon, C. T., Jones, S. E., Weidel, B. C., Buffam, I., Fork, M. L., Karlsson, J., Larsen, S., Lennon, J. T., Read, J. S., Sadro, S., & Saros, J. E. (2015). Ecosystem Consequences of Changing Inputs of Terrestrial Dissolved Organic Matter to Lakes: Current Knowledge and Future Challenges. *Ecosystems*, *18*(3), 376–389. <https://doi.org/10.1007/s10021-015-9848-y>
- Sothe, C., Gonsamo, A., Arabian, J., & Snider, J. (2022). Large scale mapping of soil organic carbon concentration with 3D machine learning and satellite observations. *Geoderma*, *405*, 115402. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2021.115402>
- St. Louis, V. L., Rudd, J. W. M., Kelly, C. A., Beaty, K. G., Bloom, N. S., & Flett, R. J. (1994). Importance of Wetlands as Sources of Methyl Mercury to Boreal Forest Ecosystems. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, *51*(5), 1065–1076. <https://doi.org/10.1139/f94-106>
- Stern, G. A., Sanei, H., Roach, P., DeLaronde, J., & Outridge, P. M. (2009). Historical Interrelated Variations of Mercury and Aquatic Organic Matter in Lake Sediment Cores from a Subarctic Lake in Yukon, Canada: Further Evidence toward the Algal-Mercury Scavenging Hypothesis. *Environmental Science & Technology*, *43*(20), 7684–7690. <https://doi.org/10.1021/es902186s>
- Stuiver, M., & Polach, H. A. (1977). Discussion Reporting of ¹⁴C Data. *Radiocarbon*, *19*(3), 355–363. <https://doi.org/10.1017/S0033822200003672>

- Tamalavage, A. E., van Hengstum, P. J., Feakins, S. J., Little, S. N., Coats, S., Winkler, T. S., Sullivan, R. M., Louchouart, P., Donnelly, J. P., & Albury, N. A. (2023). Middle to late Holocene paleolimnology of a sinkhole lake in the northern Bahamas and its linkage to regional climate variability. *Journal of Paleolimnology*, 70(4), 265–291. <https://doi.org/10.1007/s10933-023-00291-y>
- Tamalavage, A. E., van Hengstum, P. J., Louchouart, P., Molodtsov, S., Kaiser, K., Donnelly, J. P., Albury, N. A., & Fall, P. L. (2018). Organic matter sources and lateral sedimentation in a Bahamian karst basin (sinkhole) over the late Holocene: Influence of local vegetation and climate. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 506, 70–83. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2018.06.014>
- Teisserenc, R., Lucotte, M., Canuel, R., Moingt, M., & Obrist, D. (2014). Combined dynamics of mercury and terrigenous organic matter following impoundment of Churchill Falls Hydroelectric Reservoir, Labrador. *Biogeochemistry*, 118(1), 21–34. <https://doi.org/10.1007/s10533-013-9902-9>
- Teisserenc, R., Lucotte, M., & Houel, S. (2011). Terrestrial organic matter biomarkers as tracers of Hg sources in lake sediments. *Biogeochemistry*, 103(1), 235–244. <https://doi.org/10.1007/s10533-010-9458-x>
- Teodoru, C. R., del Giorgio, P. A., Prairie, Y. T., & Camire, M. (2009). Patterns in pCO₂ in boreal streams and rivers of northern Quebec, Canada. *Global Biogeochemical Cycles*, 23(2). <https://doi.org/10.1029/2008GB003404>
- Teucher, A., support), K. R. (JavaScript, & library), M. B. (mapshaper J. (2023). *rmapshaper: Client for “mapshaper” for “Geospatial” Operations* (0.5.0) [Computer software]. <https://cran.r-project.org/web/packages/rmapshaper/index.html>
- Tiffreau, C., Lützenkirchen, J., & Behra, P. (1995). Modeling the Adsorption of Mercury(II) on (Hydr)oxides: I. Amorphous Iron Oxide and α -Quartz. *Journal of Colloid and Interface Science*, 172(1), 82–93. <https://doi.org/10.1006/jcis.1995.1228>
- Tranvik, L. J., Cole, J. J., & Prairie, Y. T. (2018). The study of carbon in inland waters—From isolated ecosystems to players in the global carbon cycle. *Limnology and Oceanography Letters*, 3(3), 41–48. <https://doi.org/10.1002/lo.210068>
- Tranvik, L. J., Downing, J. A., Cotner, J. B., Loiselle, S. A., Striegl, R. G., Ballatore, T. J., Dillon, P., Finlay, K., Fortino, K., Knoll, L. B., Kortelainen, P. L., Kutser, T., Larsen, Soren., Laurion, I., Leech, D. M., McCallister, S. L., McKnight, D. M., Melack, J. M., Overholt, E., ... Weyhenmeyer, G. A. (2009). Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnology and Oceanography*, 54(6part2), 2298–2314. https://doi.org/10.4319/lo.2009.54.6_part_2.2298

- von Wachenfeldt, E., & Tranvik, L. J. (2008). Sedimentation in Boreal Lakes—The Role of Flocculation of Allochthonous Dissolved Organic Matter in the Water Column. *Ecosystems*, 11(5), Article 5. <https://doi.org/10.1007/s10021-008-9162-z>
- Wang, J., Zhu, L., Wang, Y., Gao, S., & Daut, G. (2012). A comparison of different methods for determining the organic and inorganic carbon content of lake sediment from two lakes on the Tibetan Plateau. *Quaternary International*, 250, 49–54. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2011.06.030>
- Webster, K. L., Beall, F. D., Creed, I. F., & Kreutzweiser, D. P. (2015). Impacts and prognosis of natural resource development on water and wetlands in Canada's boreal zone. *Environmental Reviews*, 23(1), 78–131. <https://doi.org/10.1139/er-2014-0063>
- Xenopoulos, M. A., Barnes, R. T., Boodoo, K. S., Butman, D., Catalán, N., D'Amario, S. C., Fasching, C., Kothawala, D. N., Pisani, O., Solomon, C. T., Spencer, R. G. M., Williams, C. J., & Wilson, H. F. (2021). How humans alter dissolved organic matter composition in freshwater: Relevance for the Earth's biogeochemistry. *Biogeochemistry*, 154(2), 323–348. <https://doi.org/10.1007/s10533-021-00753-3>
- Xu, H., Yu, G., Yang, L., & Jiang, H. (2013). Combination of two-dimensional correlation spectroscopy and parallel factor analysis to characterize the binding of heavy metals with DOM in lake sediments. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 412–421. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.042>
- Yu, C., Xu, Y., Yan, Y., Xiao, W., Liu, M., Cheng, M., He, W., Xu, F., & Wang, X. (2021). Mercury and methylmercury in China's lake sediments and first estimation of mercury burial fluxes. *Science of The Total Environment*, 770, 145338. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145338>
- Zhang, Y., Jacob, D. J., Horowitz, H. M., Chen, L., Amos, H. M., Krabbenhoft, D. P., Slemr, F., St. Louis, V. L., & Sunderland, E. M. (2016). Observed decrease in atmospheric mercury explained by global decline in anthropogenic emissions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(3), Article 3. <https://doi.org/10.1073/pnas.1516312113>
- Zhu, W., Song, Y., Adediran, G. A., Jiang, T., Reis, A. T., Pereira, E., Skjellberg, U., & Björn, E. (2018). Mercury transformations in resuspended contaminated sediment controlled by redox conditions, chemical speciation and sources of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 220, 158–179. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.09.045>
- USEPA-415.1. 1974. Method 415.1: Organic carbon, total (Combustion or Oxidation). In: Agency USEP, editor. 3.
- USEPA-352.2. 1993. Method 352.3, Revision 2.0: Determination of Nitrate-Nitrite Nitrogen by Automated Colorimetry. In: Agency USEP, editor. 13.

- USEPA-365.1. 1993. Method 365.1, Revision 2.0: Determination of Phosphorus by Semi-Automated Colorimetry. In: Agency USEP, editor. 18.
- USEPA, 2001. US Environmental Protection Agency. Method 1630: Methyl mercury in water by distillation, aqueous methylation, purge and trap, and CVAFS. EPA 821/R-01/ 020, Washington, DC.
- U.S. Environmental Protection Agency. (2001). *Method 1630, Methyl Mercury in Water by Distillation, Aqueous Ethylation, Purge and Trap, and Cold-Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry.*
- U.S. Environmental Protection Agency. (2002). *Method 1631: Mercury in water by oxidation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry.*
- Zimmermann, C. F., Keefe, C. W., Bashe, J., Luther, W. M., Drive, K., and Arar, E. J. United States Environmental Protection Agency. 1997. Determination of Carbon and Nitro- gen in Sediments and Particulates of Estuarine/Coastal Waters Using Elemental Analysis University of Maryland System Center for Environmental Estuarine Studies Chesapeake Biological Laboratory and Work Assignment Man- ager, 1–10.