

**Direction des bibliothèques**

**AVIS**

Ce document a été numérisé par la Division de la gestion des documents et des archives de l'Université de Montréal.

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

**NOTICE**

This document was digitized by the Records Management & Archives Division of Université de Montréal.

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal

**Impact des barrages de castors sur la variabilité spatiale et saisonnière  
des concentrations en mercure et en nutriments  
dans les ruisseaux des Laurentides**

par

Virginie Roy

Département de sciences biologiques  
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention du grade de  
Maître ès sciences (M.Sc.)  
en sciences biologiques

Avril, 2008

© Virginie Roy, 2008



Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :

**Impact des barrages de castors sur la variabilité spatiale et saisonnière  
des concentrations en mercure et en nutriments  
dans les ruisseaux des Laurentides**

présenté par :

Virginie Roy

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Dr Antonella Cattaneo.....présidente du jury  
Dr Marc Amyot.....directeur de recherche  
Dr Richard Carignan.....co-directeur de recherche  
Dr François Courchesne.....membre du jury

## RÉSUMÉ

L'accroissement actuel des populations de castors dans plusieurs régions du Québec, et plus particulièrement dans les Laurentides, entraîne une accumulation de zones forestières nouvellement inondées par l'endiguement de ruisseaux. L'impact des retenues de castors sur la chimie de l'eau des ruisseaux des Laurentides a été évalué au moyen de comparaisons entre l'amont et l'aval. Les étangs de castors contribuent à augmenter en moyenne les concentrations de méthylmercure total (MeHgT) d'un facteur de 5,8 entre l'amont et l'aval et à des concentrations moyennes de  $1,2 \text{ ng L}^{-1}$ . Les concentrations de carbone organique dissous, de phosphore total, de phosphore total dissous et d'azote total augmentent quant à elles d'un facteur entre deux et trois. L'efficacité de la méthylation du mercure inorganique, estimée par la proportion de MeHgT par rapport au mercure total, atteint des valeurs maximales l'hiver et l'été et décroît avec l'âge des étangs. Les valeurs les plus élevées de MeHgT sont observées dans les régions à prédominance de conifères, où le pH de l'eau est plus acide, et en aval des barrages de castors créés dans les dix dernières années.

Suivant ces résultats, l'impact des barrages de castor sur le cycle des contaminants et des nutriments dans les bassins versants des Laurentides devrait être davantage considéré dans la gestion des populations de castors et dans les schémas de gestion des bassins versants.

**Mots clés :** mercure, méthylmercure, méthylation, castors, ruisseau, inondation, carbone organique dissous, phosphore, azote, Laurentides.

## SUMMARY

There is currently an increase in beaver impoundments in the drainage basin of many lakes in the province of Quebec and particularly in the Laurentians. Mercury and ancillary chemical variable concentrations from beaver pond inlets and outlets were compared to assess the overall influence of beaver ponds on stream water chemistry. In the Laurentians, beaver impoundments may increase total methylmercury (TMeHg) concentrations on average to  $1.2 \text{ ng L}^{-1}$  and by a factor of 5.8 in beaver pond outlets. Compared to inlets, dissolved organic carbon, total phosphorus, total dissolved phosphorus and total nitrogen are from two to three fold higher in outlets. Mercury methylation efficiency, evaluated as the ratio of TMeHg on total mercury concentrations, decreases with pond age and increases in winter and summer. Beaver impoundments created in the last ten years and those located on coniferous sites with low pH values have the highest TMeHg concentrations in downstream waters compared to beaver ponds older than ten years and in mixed forests.

These results show that beaver ponds may considerably increase TMeHg and nutrient levels in downstream ecosystems. The impact of beavers on the cycling of contaminants and nutrients should therefore be considered when managing boreal watersheds.

**Keywords:** mercury, methylmercury, methylation, beavers, streams, inundation, dissolved organic carbon, phosphorus, nitrogen, Laurentians.

## TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ .....	iii
SUMMARY .....	iv
TABLE DES MATIÈRES .....	v
LISTE DES TABLEAUX.....	viii
LISTE DES FIGURES.....	x
REMERCIEMENTS .....	xv
CHAPITRE 1 .....	1
1.1. ORGANISATION DE L'INTRODUCTION .....	2
1.2. LE CASTOR .....	3
1.2.1. Historique des populations de castors en Amérique du Nord .....	3
1.2.2. Dynamique et inventaire des populations de castors au Québec .....	4
1.2.3. Le castor : un ingénieur de l'écosystème, une espèce clé .....	7
1.2.4. Les études précédentes sur les barrages de castors au Québec .....	8
1.2.5. Impact des retenues de castors sur la chimie de l'eau des ruisseaux .....	9
1.2.6. Rétention des sédiments et des nutriments dans les retenues de castors.....	10
1.3. LE MERCURE .....	11
1.3.1. Les caractéristiques et propriétés du mercure .....	11
1.3.2. Origine et transport des différentes espèces de mercure .....	12
1.3.2.1. Le mercure dans l'atmosphère .....	12
1.3.2.2. Le mercure dans le bassin versant.....	13
1.3.2.2.1. Le mercure dans la végétation terrestre .....	13
1.3.2.2.2. Le mercure dans les sols terrestres.....	13
1.3.3. Transformations affectant la spéciation du mercure dans l'eau.....	15
1.3.3.1. La méthylation du mercure .....	15
1.3.3.1.2. Facteurs affectant la méthylation du mercure .....	16
1.3.3.2. La déméthylation du mercure.....	17
1.3.4. Problématiques environnementales associées au mercure.....	19
1.3.4.1. Le mercure et les milieux humides .....	19
1.3.4.2. Le mercure et les réservoirs expérimentaux.....	20
1.3.4.3. Le mercure et les barrages de castors.....	21
1.4. OBJECTIFS DE L'ÉTUDE .....	22
1.5. MÉTHODOLOGIE.....	23
1.5.1. Design expérimental de l'échantillonnage du 17 août au 1 <sup>er</sup> septembre 2006..	23
1.5.1.1. Méthode pour déterminer l'âge des barrages de castors .....	27
1.5.2. Design expérimental de l'échantillonnage du 8 mars au 20 septembre 2007 ...	29
1.6. ORGANISATION DU MÉMOIRE.....	30
CHAPITRE 2 .....	32
ACCORD DES COAUTEURS.....	33
2.1 Résumé.....	34

2.2. Abstract .....	35
2.3. Introduction .....	36
2.4. Experimental section.....	37
2.4.1. Study area and sampling sites .....	37
2.4.2. Water sampling .....	39
2.4.3. Laboratory analyses .....	40
2.4.4. Statistical analyses .....	42
2.5. Results.....	43
2.5.1. Effect of beaver ponds on downstream water chemistry .....	43
2.5.2. Water chemistry changes along outlets.....	45
2.5.3. Relationships between mercury and ancillary variables .....	46
2.5.4. Effect of beaver pond age on methylation efficiency .....	47
2.5.5. Effect of forest composition on mercury chemistry.....	47
2.6. Discussion .....	50
2.6.1. Methylmercury levels in beaver pond outlets .....	50
2.6.2. Flood age influence on methylation efficiency.....	51
2.6.3. Vegetation and pH influence on methylmercury concentrations.....	52
2.6.4. Management implications .....	53
2.7. Acknowledgments.....	53
2.8. Supporting information .....	53
2.9. Literature cited .....	57
CHAPITRE 3 .....	61
ACCORD DES COAUTEURS.....	62
3.1. Résumé.....	63
3.2. Abstract .....	64
3.3. Introduction.....	65
3.4. Methods.....	67
3.4.1. Study area and sampling sites .....	67
3.4.2. Water sampling .....	71
3.4.3. Laboratory analyses .....	72
3.4.4. Statistical analyses .....	73
3.5. Results.....	74
3.5.1. Inlet-outlet differences in total mercury and total methylmercury .....	74
3.5.2. Inlet-outlet differences in total dissolved mercury and total dissolved methylmercury .....	77
3.5.3. Inlet-outlet differences in ancillary variables.....	79
3.5.4. Daily yields of TMeHg, THg and DOC.....	81
3.6. Discussion .....	83
3.6.1. High methylmercury levels in water draining beaver impoundments .....	83
3.6.2. Effect of season and pond age on mercury levels.....	84
3.6.3. Beaver pond influence on dissolved mercury .....	86
3.6.4. Seasonal influence on TMeHg, THg and DOC yields.....	86

3.7. Conclusion .....	87
3.8. Acknowledgments.....	87
3.9. References.....	88
CHAPITRE 4.....	91
4.1. DISCUSSION GÉNÉRALE .....	92
4.2. PERSPECTIVES D'ÉTUDES.....	96
4.2.1. Exportation et flux de mercure vers les lacs récepteurs.....	96
4.2.2. Exportation de phosphore vers les lacs récepteurs.....	96
4.2.3. Contamination au mercure des organismes aquatiques .....	97
4.2.4. Études spécifiques sur le cycle du mercure.....	98
4.2.5. Changements climatiques.....	98
4.3. GESTION DES RETENUES DE CASTORS .....	99
SOURCES DOCUMENTAIRES .....	101



## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1.1.</b> Coordonnées géographiques en décimales, altitudes en mètres et classes d'âge qualitatives des 17 étangs de castors* échantillonnés au mois d'août 2006 dans la région des Laurentides. Les noms des sites sont en ordre alphabétique. Les sites en gris correspondent aux trois barrages de castors qui ont été échantillonnés du mois de mars au mois d'octobre 2007.....	24
<b>Tableau 1.2.</b> Classification qualitative de l'âge des barrages de castors en fonction d'indices visuels recensés sur la digue et la retenue. ....	28
<b>Table 2.1.</b> Average, median and range (minimum-maximum) concentrations of chemical variables in inlets and outlets and of outlet/inlet concentration ratios from 17 beaver impoundments sampled in August 2006. Significant statistical differences between sites are shown by the p-values in the last columns.....	44
<b>Table 2.S1.</b> Linear regression model of concentrations of (a) total methylmercury (TMeHg; ngHg L <sup>-1</sup> ), (b) dissolved organic carbon (DOC; mgC L <sup>-1</sup> ), (c) total phosphorus (TP; µgP L <sup>-1</sup> ), (d) total dissolved phosphorus (TDP; µgP L <sup>-1</sup> ), (e) particulate phosphorus (PP; µgP L <sup>-1</sup> ), (f) total nitrogen (TN; µgN L <sup>-1</sup> ), (g) ammonium (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ; µgN L <sup>-1</sup> ), and (h) sulfate (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; mgSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> L <sup>-1</sup> ) in relation to oxygen concentration (O <sub>2</sub> ; mg L <sup>-1</sup> ) in beaver pond bottoms (* <i>p</i> < 0.05; ** <i>p</i> < 0.01; *** <i>p</i> < 0.001; n=13).....	54
<b>Table 2.S2.</b> Pearson's correlation matrix for chemical variables at the outlets of beaver ponds sampled in August 2006 (* <i>p</i> < 0.05; ** <i>p</i> < 0.01; *** <i>p</i> < 0.001; n=17). ....	55
<b>Table 2.S3.</b> Pearson's correlation matrix for chemical variables at the inlets of beaver ponds sampled in August 2006 (* <i>p</i> < 0.05; ** <i>p</i> < 0.01; *** <i>p</i> < 0.001; n=17). ....	56

**Table 3.1.** Differences in water chemistry between the inlet (I) and the outlet (O) for the three beaver ponds (recent, intermediate and old) and differences among the three inlets and the three outlets for total mercury (THg), total dissolved mercury (TDHg), total inorganic mercury (TIHg), total dissolved inorganic mercury (TDIHg), total methylmercury (TMeHg), total dissolved methylmercury (TDMeHg), TMeHg/THg ratio, dissolved organic carbon (DOC), sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), chloride ( $\text{Cl}^-$ ), dissolved oxygen ( $\text{O}_2$ ), pH and specific conductivity. (NS: non-significant, \*  $p < 0.05$ ; \*\*  $p < 0.01$ ;  $n=8$ ). ..... 78

## LISTE DES FIGURES

- Figure 1.1.** Distribution du castor en Amérique du Nord (Fortin et al. 2001). ..... 3
- Figure 1.2.** Densité des colonies de castors dans la province du Québec selon le plan d’inventaire aérien 1989-1994 de la Société de la faune et des parcs du Québec (modifié de Lafond 2003). ..... 6
- Figure 1.3.** Cycle biogéochimique simplifié du mercure dans un système aquatique. Les voies et les processus qui influencent l’exposition du biote aquatique au mercure ainsi que les réactions qui influencent la spéciation du mercure sont illustrés. (modifié de Wiener et al. 2003). ..... 18
- Figure 1.4.** Carte du sud des Laurentides (Qc, Canada) illustrant les zones où les retenues de castors furent échantillonnées en 2006 et en 2007 (carte modifiée de Transports Québec). Se référer aux coordonnées géographiques pour les localisations exactes. .... 25
- Figure 2.1.** The left map shows the location of Quebec province in south-east Canada. The map on the right shows the location of the 17 beaver impoundments (sites abbreviations) in the Central Laurentian region north of Montreal. .... 38
- Figure 2.2.** Total methylmercury (TMeHg) concentrations ( $\text{ng L}^{-1}$ ) measured in August 2006 in inlets and in outlets of old (O), intermediate (I) and recent (R) beaver ponds located in mixed (M) and in coniferous (C) forests. Error-bars represent standard error ( $n=3$ ). .... 45
- Figure 2.3.** Relationship between TMeHg/THg concentration ratio and oxygen concentration ( $\text{O}_2$ ;  $\text{mg L}^{-1}$ ) measured in bottom water of beaver ponds in August 2006. Regression line (solid line) with 95% confidence intervals (dashed lines) (\*\*  $p < 0.05$ ;  $n=13$ ). ..... 46
- Figure 2.4.** Box plot showing TMeHg/THg concentration ratios at the outlets of beaver ponds sampled in August 2006 in relation with three qualitative categories of impoundment’s age (Recent: inundation  $< 10$  years ( $n=6$ ); Intermediate: inundation

between 10 and 20 years (n=3); Old: inundation > 20 years (n=7). Only recent and older beaver ponds are significantly different. The solid line shows median ratio and the dashed line shows average concentration ratio. .... 48

**Figure 2.5.** Principal component analysis (PCA) on 8 environmental descriptors (arrows) and 17 beaver pond outlets (sites abbreviations) sampled in August 2006. The distance biplot shows the dichotomy between coniferous (closed circles) and mixed forest sites (opened circles). The first two eigenvalues explained 79% of the variation ( $\lambda_1= 4.6$ ;  $\lambda_2=1.7$ ). TMeHg, THg and pH contributed greatly to the formation of the first PCA axis, and TP to the second axis. .... 49

**Figure 3.1.** The left map shows the location of Quebec province in Canada. The map on the right shows the location of the three beaver ponds in south-west Quebec (white circles: recent, intermediate and old ponds) with major cities (black circles) in the surrounding area. .... 68

**Figure 3.2.** Meteorological conditions during the sampling period from 8 March to 20 September 2007. The solid line shows specific runoff of the outlet of Lake Croche ( $L\ km^{-2}\ s^{-1}$ ) and the dashed line shows the average daily temperature ( $^{\circ}C$ ). Specific runoff values of beaver ponds ( $L\ km^{-2}\ s^{-1}$ ) are represented by dots (recent: closed circles; intermediate: opened circles; old: closed triangles). Arrows represent the eight sampling events. .... 69

**Figure 3.3.** Time-series of outlet/inlet concentration ratios of total methylmercury (TMeHg) and total mercury (THg) of three beaver impoundments (recent: closed circles; intermediate: opened circles; old: closed triangles) from March to October 2007. Dashed vertical bars represent two periods with dissolved oxygen less than  $1\ mg\ L^{-1}$  at the base of water column of the three beaver ponds. Short dashed lines represent the neutral ratio 1:1 between outlet and inlet concentrations. Error-bars represent standard deviation of the division of outlet concentrations on inlet concentrations (error propagation). .... 75

**Figure 3.4.** Time-series of concentration of total mercury (THg), total dissolved Hg (TDHg), total methylmercury (TMeHg), total dissolved TMeHg and TMeHg/THg ratio

for three (recent, intermediate, old) beaver pond inlets (opened circles) and outlets (closed circles) sampled from March to October 2007. All concentrations are in  $\text{ng Hg L}^{-1}$ . Error-bars represent standard error ( $n=3$ ). ..... 76

**Figure 3.5.** Time-series of concentration of dissolved organic carbon (DOC) in  $\text{mg C L}^{-1}$ , sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) in  $\text{mg SO}_4^{2-} \text{L}^{-1}$ , nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) in  $\text{mg NO}_3^- \text{L}^{-1}$  and chloride ( $\text{Cl}^-$ ) in  $\text{mg Cl}^- \text{L}^{-1}$  for three (recent, intermediate, old) beaver pond inlets (opened circles) and outlets (closed circles) sampled from March to October 2007. Error-bars represent standard error ( $n=3$ ). 80

**Figure 3.6.** Time-series of daily yields of total methylmercury (TMeHg) in  $\text{mg Hg day}^{-1} \text{km}^{-2}$ , total mercury (THg) in  $\text{mg Hg day}^{-1} \text{km}^{-2}$  and dissolved organic carbon (DOC) in  $\text{kg C day}^{-1} \text{km}^{-2}$  for three beaver ponds (recent: closed circles; intermediate: opened circles; old: closed triangles) sampled from March to October 2007. Error-bars represent standard deviation of the division of solutes concentrations by stream flow (error propagation). .... 82

**Figure 3.7.** Sum of all daily yields of total methylmercury (TMeHg;  $\text{mg Hg day}^{-1} \text{km}^{-2}$ ), total mercury (THg;  $\text{mg Hg day}^{-1} \text{km}^{-2}$ ) and dissolved organic carbon (DOC;  $\text{kg C day}^{-1} \text{km}^{-2}$ ) exported from three beaver ponds (recent, intermediate and old) between March and October 2007. Contributions of snowmelt (early and late April) and midsummer (late June and late July) to the entire sampled period are shown. .... 83

**Figure 4.1.** Synthèse des résultats sur la variation des concentrations de diverses variables chimiques d'amont en aval de 17 retenues de castors échantillonnées au mois d'août 2006 entre la municipalité de Sainte-Anne-des-Lacs et le parc national du Mont-Tremblant ..... 93

**Figure 4.2.** Synthèse de (A) l'influence de la saison sur la capacité de méthylation du mercure entre les mois de mars et octobre 2007 et de (B) l'influence de l'âge sur les concentrations maximales en MeHgT mesurées aux exutoires de trois retenues de castors durant l'été 2007 dans les municipalités de Saint-Sauveur et de Saint-Hippolyte. L'âge des retenues est illustré par la quantité d'arbres inondés debout dans la retenue : (1) jeune; (2) intermédiaire et (3) vieille..... 95

## LISTE DES SIGLES ET ABBRÉVIATIONS

---

$<$	plus petit
$>$	plus grand
$\sim$	environ
$^{\circ}\text{C}$	degré Celsius
BSR	bactéries sulfato-réductrices
$\text{Ca}^{2+}$	ion calcium
<i>ca.</i>	<i>circa</i> , environ
$\text{Cl}^{-}$	ion chlorure
COD	carbone organique dissous
DOC	dissolved organic carbon
<i>e.g.</i>	<i>exempli gratia</i> , exemple
$\text{Fe}^{2+}$	ion ferreux
g	gramme
Hg	mercure, mercury
HgI	mercure inorganique
HgT	mercure total
IHg	inorganic mercury
$\text{K}^{+}$	ion potassium
kg	kilogramme
$\text{km}^2$	kilomètre carré
L	litre
MeHg	méthylmercure, methylmercury
MeHgT	méthylmercure total
$\text{Mg}^{2+}$	ion magnésium
mg	milligramme
mL	millilitre
mm	millimètre
Mn	manganèse
n	effectif

---

---

ng	nanogramme
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	ion ammonium
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ion nitrate
NO <sub>2</sub> -NO <sub>3</sub>	ions nitrite et nitrate
NT	azote total
O <sub>2</sub>	oxygène dissous
%	pourcentage
<i>p</i>	probabilité
PCA	principal composant analysis
pH	potential d'hydrogène
PP	phosphore particulaire, particulate phosphorus
PTD	phosphore total dissous
PT	phosphore total
<i>r</i>	coefficient de corrélation linéaire de Pearson
<i>r<sub>s</sub></i>	coefficient de corrélation linéaire de Spearman
<i>r</i> <sup>2</sup>	coefficient de détermination simple
<i>s</i>	seconde
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ion sulfate
T°	température
THg	total mercury
TDHg	total dissolved mercury
TDIHg	total dissolved inorganic mercury
TDMeHg	total dissolved methylmercury
TIHg	total inorganic mercury
TMeHg	total methylmercury
TDP	total dissolved phosphorus
TP	total phosphorus
μg	microgramme
μL	microlitre

---

## REMERCIEMENTS

**Merci** à mes directeurs de maîtrise, Marc Amyot et Richard Carignan. Vous m'avez donné une grande autonomie et une liberté inespérées tout au long de mon projet. J'ai sans conteste développé mon esprit scientifique et critique grâce à vous. Je vous remercie de m'avoir encouragée à poursuivre mes études en recherche.

**Merci** à mes parents, Pierrette Roy et Pierre Viau, qui m'ont soutenu tout au long de ce projet de maîtrise. Ils m'ont écoutée et supportée patiemment dans les moments difficiles. À ma mère qui m'a appris à laisser aller les choses et à concentrer mon énergie, et à Pierre, de qui je tiens mon orientation en forêt et mon amour de l'environnement.

**Merci** à ma grande amie Valérie Girard, pour la très grande qualité de ton travail sur le terrain et en laboratoire. Tu as toujours été présente lors de mes présentations et tu m'as incroyablement soutenue tout au long de ce projet.

**Merci** à ma grande amie Isabelle Bouthillier, toujours présente pour me reconforter et me remonter le moral. Tu m'as fait voir les éléments positifs de mon cheminement que je trouvais très lent et inutile parfois !

**Merci** à mes merveilleux colocataires et amis, Alexandre et Bronwyn. Je penserai toujours à vous deux en buvant un gin tonic !

**Merci** à tous les membres du laboratoire Amyot : Ariane B., pour tes encouragements et tes précieux conseils; Dominic, pour tout, vraiment tu es indispensable dans ce labo et je t'ai si souvent posé des questions ! ; John, pour tes conseils et nos discussions sur le Tekran 2500 et 2600; Stéphanie, ma marraine, pour ton support constant.

**Merci** à mes collègues de terrain : Valérie qui a été présente sur presque tous les terrains; Ariane Cantin qui a expérimenté le terrain en hiver avec moi; et Joanie et Simon qui ont participé en cours de route.

**Merci** à Mélanie Bouffard, Andréane Lauzé, Marie-Claude Turmel et Kwélé Bonge-Boma pour les analyses de laboratoire.

**Merci** à Ginette d'incarner tant de joie de vivre au département de sciences biologiques.

**Merci** au personnel de la station de biologie des Laurentides : Éric, Jacques, Daniel, Murielle et Brigitte.

Un **merci** tout spécial à Gilles Gaudet qui m'a transmis ses connaissances sur les castors et qui m'a fait découvrir de beaux barrages. Son aide et ses conseils me sont très précieux.

**Merci** aux employés du Parc national du Mont-Tremblant. Un merci tout spécial à Jacques Tremblay qui m'a fait découvrir les barrages de castor du Parc.

**Merci** aux nombreux résidents des municipalités des Laurentides qui m'ont permis d'échantillonner sur leur terrain.

**Merci** aux trappeurs Normand Dupont de Morin-Heights et Michel Leclair du Parc de la Gatineau.

**Merci** aux subventions de recherche du CRSNG.

**Merci** aux membres du jury d'évaluation de ce mémoire.



*À Pierrette Roy & Pierre Viau, mes parents  
pour leur soutien tout au long de ce projet*

## **CHAPITRE 1**

---

### **INTRODUCTION**

## 1.1. ORGANISATION DE L'INTRODUCTION

Ce projet de mémoire porte sur l'impact des retenues de castors sur la composition chimique de l'eau des ruisseaux dans les bassins versants de la région centrale des Laurentides. Une attention particulière est mise sur l'effet des étangs de castors sur les concentrations en mercure. En première partie de l'introduction, une revue de la littérature des impacts générés par l'activité du castor sur le milieu met en perspective l'influence non négligeable que cet animal peut avoir dans l'environnement nord-américain. Subséquemment, l'origine et le transport du mercure de l'atmosphère vers les systèmes aquatique sont discutés. Les études concluant que les milieux humides, les territoires forestiers nouvellement inondés et les barrages de castors sont des sources de méthylmercure sont brièvement exposées puisqu'elles permettent de suggérer que les barrages de castors des Laurentides sont également susceptibles d'augmenter les concentrations en méthylmercure dans l'eau des ruisseaux.

## 1.2. LE CASTOR

### 1.2.1. Historique des populations de castors en Amérique du Nord

Emblème de l'Amérique du Nord, le castor (*Castor canadensis* Kuhl) représentait la ressource naturelle la plus intensivement recherchée par les Européens entre les XVII<sup>e</sup> et XX<sup>e</sup> siècles. En raison de la surexploitation de l'espèce pendant ces trois siècles, la population de castor a connu un déclin phénoménal. La population historique du castor en Amérique du Nord sur un territoire d'environ  $15,5 \times 10^6$  km<sup>2</sup> est estimée à 60 millions d'individus (Naiman et al. 1986; Pollock et al. 1995). Suite à la chute marquée de la population au début des années 1900, la population actuelle en Amérique du Nord est évaluée entre 6 et 12 millions d'individus, soit entre 10 et 20% de la population d'origine (Naiman et al. 1986; Collen et Gibson 2001). L'aire de distribution du castor s'étend sur toute l'Amérique du Nord, d'est en ouest et de la frontière nord du Mexique jusqu'en Alaska (Figure 1.1).



**Figure 1.1.** Distribution du castor en Amérique du Nord (Fortin et al. 2001).

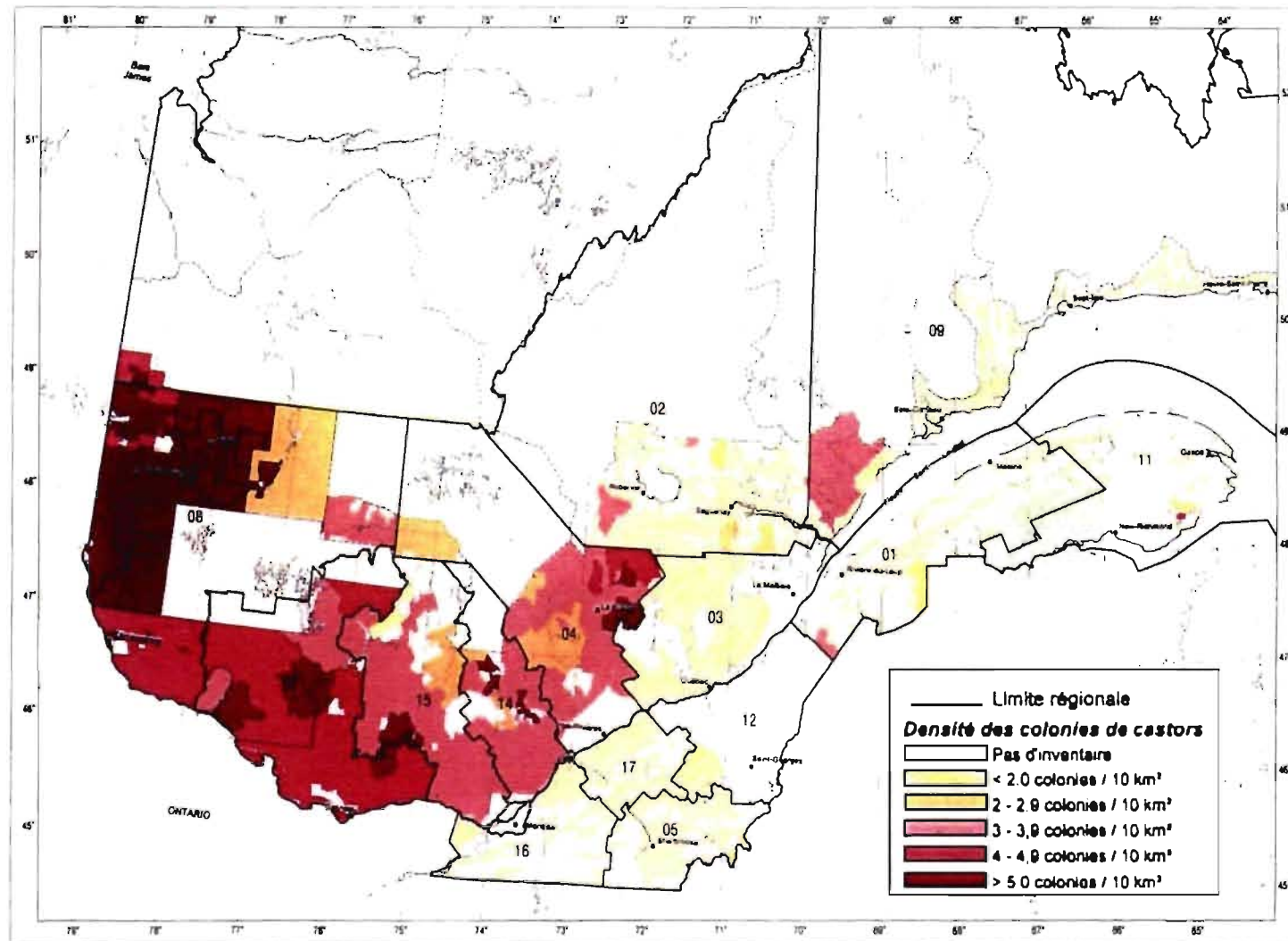
### 1.2.2. Dynamique et inventaire des populations de castors au Québec

Dans plusieurs régions de la province du Québec, les citoyens, les employés des parcs nationaux ainsi que les trappeurs ont noté une hausse du nombre de situations conflictuelles découlant des activités du castor depuis environ les 30 dernières années. D'une part, l'exploitation forestière intensive à partir du milieu du siècle dernier a fait augmenter la réserve de nourriture disponible pour le castor en favorisant la régénération d'espèces feuillues de début de succession comme le peuplier faux-tremble (*Populus tremuloides* Michx.) et le bouleau blanc (*Betula papyrifera* Marsh.). D'autre part, la baisse de la prédation naturelle par le loup, seul prédateur qui puisse vraiment régulariser les populations de castors (Collen et Gibson 2001), et la diminution de la pression de piégeage liée à la baisse du prix de la fourrure au cours des dernières années ont entraîné un accroissement notable des populations de castors au Québec (Fortin et al. 2001). Toutes ces raisons ont permis d'accroître le potentiel de recolonisation de l'habitat du castor et l'espèce est en surabondance dans certaines régions du Québec aujourd'hui, notamment dans les Laurentides et en Outaouais (communications personnelles : trappeurs, ministère des ressources naturelles et de la faune du Québec (MRNFP)).

Le dernier inventaire aérien sur le territoire québécois effectué par la société de la faune et des parcs du Québec (FAPAQ) pour le ministère des ressources naturelles du Québec a été produit entre les années 1989 et 1994 (Lafond 2003). Beaucoup d'informations manquent sur la distribution et la densité actuelles des populations de castors dans la province du Québec, car les statistiques de récolte ont été longtemps le principal outil de suivi des populations.

En raison de différents facteurs biogéographiques, les densités des colonies de castors sont plus élevées dans l'ouest (4,53 colonies/10km<sup>2</sup>) de la province du Québec que dans l'est (1,23 colonies/10km<sup>2</sup>) (Figure 1.2). Le territoire à l'ouest de la région de la ville de Québec est en majorité constitué d'un réseau hydrographique bien développé et associé à une topographie moins accidentée par rapport à l'est de la province. De plus, les régions à l'ouest ont été fortement perturbées par les coupes forestières et correspondent à des domaines écologiques dominés par l'érablière, la bétulaie et les sapinières à bouleaux jaunes ou blancs, peuplements forestiers renfermant les essences préférées du castor (Lafond 2003).

Les différences de densités des populations de castors entre l'est et l'ouest du Québec méridional ne semblent pas liées à l'abondance des prédateurs du castor. Il semble que ce point ne soit pas soulevé explicitement dans la littérature scientifique, car le castor n'est pas la proie principale d'aucun prédateur. Par exemple, le loup est un prédateur plus important du castor lorsque les densités d'ongulés (cerfs, orignaux, etc.) sont peu abondantes (Tambourgi 2005).



**Figure 1.2.** Densité des colonies de castors dans la province du Québec selon le plan d'inventaire aérien 1989-1994 de la Société de la faune et des parcs du Québec (modifié de Lafond 2003).

### 1.2.3. Le castor : un ingénieur de l'écosystème, une espèce clé

Peu d'espèces animales ont autant d'impact sur leur environnement que le castor. Véritable architecte du paysage, ce rongeur érige des barrages sur les cours d'eau pour y régulariser l'écoulement et créer des retenues d'eau. Ce plan d'eau prévient le gel en profondeur l'hiver, permettant au castor de se déplacer librement sous la glace et d'avoir accès à sa réserve de nourriture (Fortin et al. 2001).

En raison de sa grande activité et de ses impacts sur le milieu, le castor est considéré comme un ingénieur écosystémique (Wright et al. 2002). Un organisme joue le rôle d'« ingénieur » lorsqu'il module l'apport d'une ou de plusieurs ressources nécessaires à d'autres espèces (Jones et al. 1994). Le castor est un ingénieur allogénique (vs. autogénique), au même titre que le pic-bois. En effet, il modifie l'environnement en transformant le matériel vivant et non-vivant d'un état physique vers un autre par des moyens mécaniques (Jones et al. 1994; Gurnell 1998). Un ingénieur de l'écosystème autogénique, quant à lui, modifie l'environnement par ses propres structures physiques, comme le font les récifs de coraux ou les arbres (Jones et al. 1994).

L'activité du castor a des effets asymétriques sur le milieu; par exemple il a un effet positif sur les organismes aquatiques en augmentant les ressources alimentaires (effet « bottom-up ») et un effet négatif sur les espèces végétales terrestres en immergeant leurs racines de façon prolongée (Jones et al. 1994).

Plusieurs auteurs définissent également ce mammifère semi-aquatique comme étant une espèce clé (« keystone species »), car il a un effet disproportionné sur l'environnement par rapport à son abondance (Naiman et al. 1986; Gurnell 1998; Collen et Gibson 2001).



#### 1.2.4. Les études précédentes sur les barrages de castors au Québec

La majorité des études portant sur les impacts physiques et biologiques de l'activité des castors sur le milieu proviennent du Midwest et du nord-est des États-Unis (états du Maryland, Minnesota, New York, Pennsylvanie, Wisconsin). Néanmoins, peu de recherches ont été produites dans les bassins versants du bouclier canadien.

Seules les régions du nord du Québec ont fait l'objet d'études précises sur les barrages de castors (Naiman et Melillo 1984; Naiman et al. 1986; Ford et Naiman 1988; Grondin et al. 1995). Trois études se sont déroulées dans la région de la Côte-Nord près de Sept-Îles et elles portaient sur les cycles du carbone et de l'azote. Contrairement à une section de ruisseau non-perturbé, la présence d'une retenue de castors mène à une accumulation accrue d'azote (jusqu'à environ  $10^3$  plus) (Naiman et Melillo 1984), accroît le temps de renouvellement du stock de carbone (Naiman et al. 1986) et augmente les taux d'évasion de méthane (Ford et Naiman 1988).

L'étude de Grondin et al. (1995) dans la région du réservoir Cabonga porte sur les profils de plomb et de mercure total dans les sols avant et après inondation et comprend entre autres deux barrages de castors. Les auteurs démontrent que l'inondation d'un sol forestier semble homogénéiser la distribution du mercure total dans les profils de sédiments.

Les études plus récentes effectuées au Québec font mention des barrages de castors à titre de milieux humides exportant de grandes charges de phosphore et de carbone organique dissous (Crago 2005) ou font mention de la présence de castors (et non de retenues de castors) dans leurs variables explicatives de la structure des communautés des poissons (Bertolo et Magnan 2006) et de la teneur en méthylmercure dans les tapis de périphyton (Desrosiers et al. 2006).

### 1.2.5. Impact des retenues de castors sur la chimie de l'eau des ruisseaux

Plusieurs études effectuées aux États-Unis ont montré des différences significatives entre la chimie de l'eau de l'amont et de l'aval des étangs de castors, et ce surtout l'été. Durant la saison estivale, la diminution du débit, l'augmentation du temps de résidence de l'eau et l'augmentation de la température accroissent les vitesses des réactions chimiques. Suite à l'établissement d'environnements réducteurs dans les sédiments et à la base de la colonne d'eau durant l'été, les étangs de castors deviennent des puits de sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) et de nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) et des sources d'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), de fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) et de manganèse ( $\text{Mn}^{2+}$ ) (Smith et al. 1991; Cirimo et Driscoll 1993; Margolis et al. 2001).

De plus, les retenues de castors permettent d'augmenter le pH dans l'eau des exutoires et le potentiel de neutralisation des acides (ANC : acid-neutralizing capacity), une mesure de la sensibilité d'un plan d'eau aux apports d'acides forts (Smith et al. 1991; Cirimo et Driscoll 1993; Margolis et al. 2001). La présence des retenues de castors pourrait s'avérer importante pour les ruisseaux où les apports d'acides forts par les dépositions atmosphériques sont relativement élevés, comme c'est le cas pour les régions du nord-est des États-Unis à l'intérieur desquelles les études précédentes ont été effectuées (Margolis et al. 2001). Toutefois, cette dernière conclusion n'a pas été validée dans d'autres régions.

Selon les études, les barrages de castors peuvent être des puits de phosphore et de carbone organique total (POT et COT) (Correll et al. 2000) ou des sources de phosphore et de carbone organique dissous (PTD et COD) (Smith et al. 1991; Cirimo et Driscoll 1993; Crago 2005). Certains auteurs n'ont noté aucune différence au niveau du COT (Naiman et al. 1986), tandis que d'autres ont observé des patrons saisonniers montrant une rétention de COD durant la saison de croissance et une exportation nette le reste de l'année (Devito et al. 1989). En conditions hivernales, le couvert de glace favorise l'apparition de conditions

anoxiques et peut mener aux plus fortes valeurs annuelles d'exportations de phosphore total (PT) et d'azote total (NT) (Devito et Dillon 1993).

Selon Cirimo et Driscoll (1993), les différences entre la composition chimique de l'eau de l'amont et de l'aval des retenues sont plus évidentes durant les périodes de faibles débits estivaux que durant les épisodes de forts débits. Lors de la fonte des neiges au printemps et lors des pluies abondantes de l'automne, la chimie de l'eau est davantage similaire à celle de la surface de la retenue, alors que durant la période estivale plus sèche, l'eau de l'exutoire est comparable à celle de la zone profonde de la retenue (Cirimo et Driscoll 1993).

#### **1.2.6. Rétention des sédiments et des nutriments dans les retenues de castors**

La création de barrages sur les ruisseaux réduit le débit de l'eau et transforme les environnements d'érosion en environnements de déposition (Butler et Malanson 2005). L'accumulation de débris organiques et de sédiments au cours de la durée de vie du barrage peut atteindre plusieurs centimètres d'épaisseur, de 7-12 cm (Devito et Dillon 1993) à 42 cm (Gurnell 1998) par exemple. L'accroissement du temps de résidence de l'eau dans la retenue peut accroître la rétention des nutriments et considérablement augmenter l'autotrophie dans les ruisseaux de faibles ordres (Devito et Dillon 1993). D'ailleurs, selon la théorie du « River Continuum Concept » (Vannote et al. 1980), l'ordre d'un ruisseau perturbé par un barrage de castor peut passer à un ordre supérieur (*e.g.* de 2 à 3) en raison de la plus grande proportion d'apports autochtones (Naiman et Melillo 1984). L'accumulation initiale de matériaux forestiers submergés et l'apport de matière organique par les castors (bois pour la nourriture et la construction de la hutte et de la digue) représenteraient des sources à long terme de matières nutritives pour l'eau de l'étang et son exutoire (Devito et Dillon 1993).

## 1.3. LE MERCURE

### 1.3.1. Les caractéristiques et propriétés du mercure

Le mercure (Hg) peut exister sous forme inorganique ou organique. La forme inorganique comprend trois états d'oxydation : le mercure élémentaire peu réactif ( $\text{Hg}^0$  ou  $\text{Hg}(0)$ ), le mercure divalent ( $\text{Hg}^{2+}$  ou  $\text{Hg(II)}$ ) et le mercure monovalent ( $\text{Hg}_2^{2+}$  ou  $\text{Hg(I)}$ ). Le mercure organique représente l'ensemble des complexes organiques contenant du carbone. Le méthylmercure ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  ou  $\text{MeHg}$ ), est la forme neurotoxique du mercure et le diméthylmercure ( $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ), très volatil, se rencontre presque essentiellement dans les systèmes océaniques. Le mercure total (noté  $\text{HgT}$ ) est la somme des formes inorganiques et organiques de mercure.

Le  $\text{MeHg}$  a une grande affinité envers les protéines et une tendance à la bioconcentration et à la bioaccumulation dans les réseaux trophiques (Ullrich et al. 2001). Cette neurotoxine peut être concentrée par un facteur de plus d'un million, des producteurs primaires jusqu'aux prédateurs piscivores dans la chaîne alimentaire aquatique (Rudd 1995; Ullrich et al. 2001). En effet, le  $\text{MeHg}$  compte pour environ 10-15% du  $\text{HgT}$  chez un organisme aquatique de la base du réseau trophique alors qu'il devient la forme prédominante de mercure retrouvée chez les vertébrés prédateurs (85-90%) (Ullrich et al. 2001). Le pouvoir toxique du  $\text{MeHg}$  se manifeste par divers troubles neurologiques, le système nerveux central étant la principale cible de ce contaminant (Clarkson et Magos 2006). Puisque la source d'exposition primaire de l'humain au  $\text{MeHg}$  est la consommation de poisson, le contenu en mercure de ces organismes est d'un grand intérêt en santé publique et peut mener à la restriction de la consommation de certaines espèces, comme le requin et l'espadon.

### 1.3.2. Origine et transport des différentes espèces de mercure

#### 1.3.2.1. Le mercure dans l'atmosphère

Le cycle du mercure est très complexe en raison des nombreuses réactions auxquelles il participe et ce métal est un polluant global en raison de sa capacité à voyager sur de longues distances (Morel et al. 1998). Dans l'atmosphère, 95% du HgT est sous forme élémentaire Hg(0), le reste étant lentement oxydé en Hg(II). Cette lente oxydation confère un temps de résidence du mercure dans la troposphère d'environ un an (Lucotte et al. 1995). Ce long séjour dans l'atmosphère est suffisant pour que les émissions de mercure voyagent sur de longues distances par rapport à leur source d'origine.

Les émissions naturelles de mercure proviennent du volcanisme, des feux de forêt, de l'évasion du Hg(0) des systèmes aquatiques et terrestres, des émissions biogéniques de composés volatils (*e.g.* (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg) et de l'entraînement de particules par le vent (Morel et al. 1998). À l'opposé, les émissions anthropiques proviennent des industries de pâtes et papiers et de chlore-alkali, des rejets d'eaux usées et de la combustion du charbon, de la tourbe et du bois (Morel et al. 1998).

Le mercure se redépose sur les eaux et les terres principalement sous forme de Hg(II) dissous dans les précipitations humides (Morel et al. 1998; Grigal 2002). Généralement, les concentrations en MeHg dans les dépositions humides sont négligeables et représentent environ 1% des concentrations de HgT (Grigal 2002). Les apports en MeHg par les précipitations sont dans la majorité des cas inférieurs à ceux en provenance des milieux humides et des bassins versants pour les lacs nord-américain (St.Louis et al. 1994; Branfireun et al. 1998). Par ailleurs, les dépositions atmosphériques de HgT en provenance des émissions industrielles ont été associées aux hautes teneurs en MeHg mesurées dans les poissons d'eaux douces du nord-est de l'Amérique du Nord (Hammerschmidt et Fitzgerald 2006; Harris et al. 2007).

### **1.3.2.2. Le mercure dans le bassin versant**

#### **1.3.2.2.1. Le mercure dans la végétation terrestre**

Le feuillage de la végétation terrestre est un puits de mercure atmosphérique (Grigal 2003). Les dépositions atmosphériques de mercure sur les lacs représentent environ le quart de ce qui est déposé sur les forêts dans une même région géographique en raison de la canopée des forêts qui offre une plus grande surface de déposition et d'accumulation par le feuillage (Grigal 2002).

Les estimations de flux de MeHg et de HgT sous la canopée semblent montrer que les flux de la production de litière et du pluviolessivat peuvent être deux à trois fois supérieurs aux flux directs annuels de MeHg et de HgT par les précipitations humides (St.Louis et al. 2001; Grigal 2002; Poulain et al. 2007). Le MeHg serait davantage associé à la production de litière qu'au pluviolessivat (St.Louis et al. 2001); le MeHg serait déposé sur les feuilles et les aiguilles ou nouvellement produit dans le feuillage par un apport de mercure inorganique en provenance des émissions atmosphériques et du sol (Rudd 1995; St.Louis et al. 2001). Une quantité minime de MeHg retrouvé dans les parties aériennes des plantes serait attribuable à une assimilation par les racines (Grigal 2003).

#### **1.3.2.2.2. Le mercure dans les sols terrestres**

Les sols terrestres sont possiblement une des sources majeures de mercure pour les écosystèmes aquatiques (Gabriel et Williamson 2004). Le bassin versant a une grande influence sur la caractérisation chimique du milieu aquatique, en partie en raison de sa superficie habituellement plus importante que celle du plan d'eau et en partie parce que le sol séquestre une grande proportion d'éléments, dont le mercure. Dans les bassins de drainage des lacs boréaux, jusqu'à 75% du HgT et 50% du MeHg peuvent entrer dans les systèmes aquatiques via l'érosion du sol (Gabriel et Williamson 2004). La biogéochimie

des sols, l'utilisation des terres, les dépôts atmosphériques et le climat influencent évidemment l'intensité des apports de mercure en provenance du bassin versant (Babiarz et al. 1998; Grigal 2002). Les sols peuvent être une source à long terme de mercure pour les systèmes aquatiques. L'ajout d'isotopes stables de mercure a permis de montrer qu'il y a un décalage entre le moment où le mercure est déposé sur le bassin versant et celui où l'on retrouve les isotopes dans le système aquatique sous étude (Harris et al. 2007).

La matière organique, sous forme de COD ou de substances humiques, joue un rôle important dans la mobilisation et la translocation des métaux traces, dont le Hg, du bassin versant vers le système aquatique (Gabriel et Williamson 2004). En effet, plusieurs études ont montré de fortes corrélations entre le HgT ou le MeHg et le COD dans les eaux de ruissellement en provenance des bassins versants (Meili 1991; Mierle et Ingram 1991; Driscoll et al. 1995). Ceci est principalement dû au fait que le mercure se lie facilement aux groupements thiol dans les acides humiques contenus dans la matière organique (Ravichandran 2004).

Puisque la proportion de MeHg par rapport au HgT dans les sols est généralement inférieure à 1-2% (Grigal 2003; Gabriel et Williamson 2004), ce sont surtout les différentes formes et proportions des complexes de mercure inorganique présents dans les sols qui affecteront la quantité de mercure inorganique biodisponible à la méthylation dans les systèmes aquatiques (Gabriel et Williamson 2004). En effet, la production interne de MeHg dans certains systèmes aquatiques où l'hypolimnion est anoxique peut être supérieure aux entrées de MeHg en provenance du bassin versant (Watras et al. 2005).

En somme, les sources de MeHg pour les milieux humides et les lacs incluent les précipitations directes, l'écoulement en provenance des bassins versants et la production interne (Rudd 1995).

### **1.3.3. Transformations affectant la spéciation du mercure dans l'eau**

La conversion du mercure en ses formes diverses dans les systèmes aquatiques s'effectue selon deux types principaux de réactions: l'oxydation-réduction et la méthylation-déméthylation. Les processus biochimiques qui déterminent la présence relative des complexes de mercure dans le milieu sont d'une grande importance pour évaluer la capacité du système à perdre du mercure par volatilisation ( $\text{Hg}(0)$ ) ou au contraire à le conserver vers une éventuelle méthylation (Fitzgerald et Clarkson 1991).

Bien que les réactions d'oxydation-réduction soient très importantes dans le cycle du mercure, seules les réactions de méthylation et de déméthylation sont brièvement exposées ici, car le présent projet de recherche vise à montrer l'influence des barrages de castors sur les concentrations en MeHg et à évaluer les conditions environnementales présentes dans les retenues de castors qui pourraient favoriser la méthylation du mercure inorganique.

#### **1.3.3.1. La méthylation du mercure**

La méthylation du mercure et l'exposition des organismes au MeHg est davantage favorisée dans les systèmes aquatiques que dans les systèmes terrestres (Wiener 2003). La présence de MeHg dans un milieu signifie que le taux net de méthylation est positif, c'est-à-dire que le taux de méthylation excède celui de la déméthylation. Par contre, l'abondance de MeHg n'est pas nécessairement un bon indicateur du taux de méthylation (Wiener 2003).

Le mercure peut être méthylié par voie biotique ou abiotique, mais la méthylation microbienne surpasse généralement la méthylation abiotique (Ullrich et al. 2001). D'ailleurs, les bactéries sulfato-réductrices (BSR) sont considérées comme étant les agents méthylants les plus importants dans les environnements aquatiques, et ce davantage dans



les couches superficielles anoxiques des sédiments (Compeau et Bartha 1985; Choi et Bartha 1993). La méthylation peut avoir également lieu dans les eaux douces et salées, les tapis de périphyton, les racines de certaines plantes aquatiques, l'intestin et la muqueuse externe des poissons, mais ces milieux sont quantitativement négligeables en comparaison aux sédiments (Wiener 2003). Des études récentes dans les sédiments des écosystèmes d'eau douce montrent que les bactéries réductrices de fer seraient également capable de méthyler le mercure inorganique à des taux significatifs dans des environnements riches en fer (Fleming et al. 2006; Kerin et al. 2006).

La méthylation par voie abiotique est beaucoup moins documentée, parce qu'elle implique d'une part l'existence d'un donneur de groupement méthyle et d'autre part l'influence de facteurs physiques du milieu tel que la température, la quantité et le type de matière organique dissoute présente et l'intensité de la radiation solaire (Weber 1993; Siciliano et al. 2005).

#### **1.3.3.1.2. Facteurs affectant la méthylation du mercure**

Les conditions propices à la transformation des formes inorganiques de mercure en formes organiques et à leur persistance sont d'une grande importance pour la bioaccumulation subséquente du MeHg dans le réseau trophique. Plusieurs facteurs environnementaux, tels que la température, le potentiel redox, l'activité et la structure des communautés bactériennes, le pH, et la présence d'agents complexant organiques (acides humiques et fulviques) ou inorganiques (sulfures, chlore, hydroxydes de Fe et de Mn) influencent la production de MeHg (Ullrich et al. 2001; Ravichandran 2004).

De nombreuses études ont montré que les taux de méthylation dans les systèmes aquatiques étaient à leur apogée durant les mois de l'été lorsque la température est maximale et que les concentrations en oxygène sont faibles dans les eaux de fond et dans

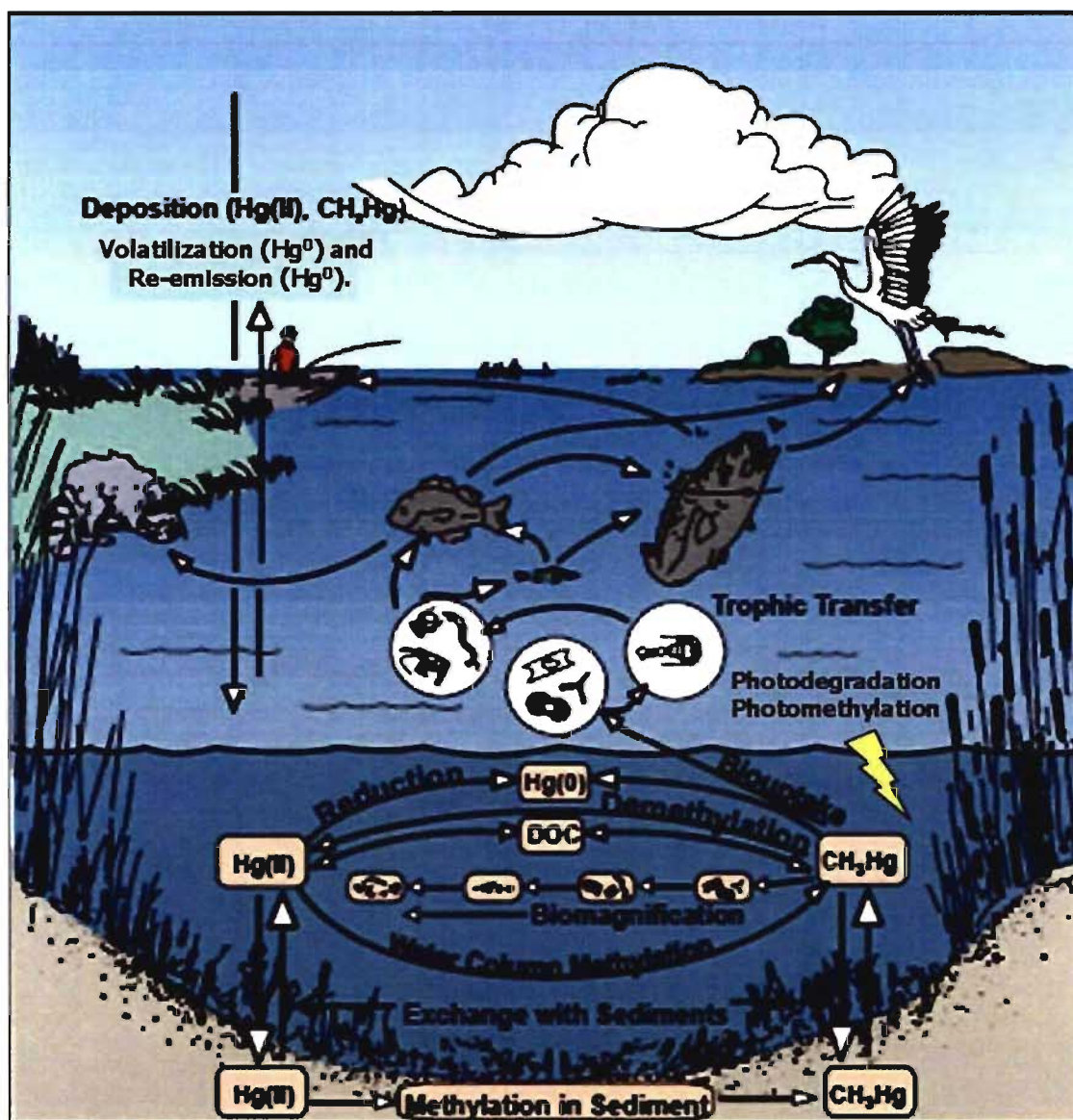
les couches superficielles des sédiments (St.Louis et al. 1994; Bodaly et al. 2004). La température élevée favorise l'activité bactérienne en général et les faibles concentrations d'oxygène dans ces milieux favorisent l'activité des BSR, des microorganismes anaérobiques.

L'influence du pH sur la méthylation et la biodisponibilité du MeHg ne fait pas consensus, mais plusieurs études ont montré des concentrations élevées en MeHg dans les poissons des lacs à faible pH, ce qui laisserait supposer un taux de méthylation plus élevé ou une biodisponibilité accrue du MeHg dans ces milieux (Xun et al. 1987; Gilmour et Henry 1991; Garcia et Carignan 2000). Un pH acide pourrait favoriser le transport du Hg(II) à l'intérieur de la cellule bactérienne et/ou pourrait augmenter la disponibilité du mercure inorganique pour la méthylation par échange cationique des ions  $H^+$  avec le  $Hg^{2+}$  lié à la matière organique (Xun et al. 1987; Miskimmin et al. 1992; Kelly et al. 2003). De plus, certaines études ont montré qu'un pH élevé pourrait augmenter la réduction du  $Hg^{2+}$  vers la forme volatile  $Hg^0$  et diminuer ainsi la réserve de substrat de mercure inorganique disponible pour la méthylation (Watras et al. 1995).

### **1.3.3.2. La déméthylation du mercure**

Le MeHg est très stable dans l'eau et l'hydrolyse de cette molécule ne peut se réaliser sans un catalyseur externe tel que les enzymes ou la lumière. L'hydrolyse du MeHg peut s'effectuer par voie biotique ou abiotique. La voie biotique implique deux réactions principales, soit la déméthylation oxydative et la déméthylation réductive (Marvin-DiPasquale et al. 2000). Tant les bactéries sulfato-réductrices, méthanogènes et aérobies utilisent ces voies de dégradation (Ullrich et al. 2001). Le MeHg peut également être photodégradé dans les eaux de surface, mais de fortes concentrations en COD semblent limiter cette voie de dégradation (Sellers et al. 1996).

Une figure synthèse des principales réactions impliquées dans la spéciation du mercure est présentée ci-dessous.



**Figure 1.3.** Cycle biogéochimique simplifié du mercure dans un système aquatique. Les voies et les processus qui influencent l'exposition du biote aquatique au mercure ainsi que les réactions qui influencent la spéciation du mercure sont illustrés (modifié de Wiener et al. 2003).

### **1.3.4. Problématiques environnementales associées au mercure**

L'édification d'un barrage par les castors sur un ruisseau entraîne l'inondation du territoire forestier situé en périphérie. Ainsi, les retenues d'eau créées par les castors sont souvent considérées comme des milieux humides et peuvent être apparentés à des petits réservoirs, comme ceux que l'on crée à une plus grande échelle pour générer de l'hydroélectricité.

#### **1.3.4.1. Le mercure et les milieux humides**

L'étude de St-Louis et al. (1994) dans la région des lacs expérimentaux du Canada en Ontario (ELA) fut la première à démontrer que les milieux humides étaient une source de MeHgT pour les écosystèmes aquatiques boréaux. Cette étude a estimé que la production de MeHgT dans les milieux humides était 26 à 79 fois supérieure que celle dans les bassins versants forestiers. Les valeurs de MeHgT les plus élevées ont été observées au mois d'août, moment où les eaux et les sédiments ont emmagasiné le plus de chaleur.

Il semble que les hauts taux de production de MeHgT dans les milieux humides pourraient expliquer les fortes teneurs en MeHgT mesurées chez les poissons des lacs situés en aval (St.Louis et al. 1994; Driscoll et al. 1995). En étant des sources importantes de COD, les milieux humides pourraient contribuer également à stimuler la production de MeHgT dans les écosystèmes aquatiques récepteurs et limiter la photodégradation du MeHgT et la photoréduction du Hg(II) dans les eaux brunes (Driscoll et al. 2007). Le pourcentage de milieux humides dans un bassin versant et surtout la proportion du périmètre d'un lac occupée par ces derniers sont généralement de bons indicateurs des concentrations de COD (Driscoll et al. 1995; Gergel et al. 1999; Xenopoulos et al. 2003) et de MeHgT dans les lacs (Grigal 2002).

#### 1.3.4.2. Le mercure et les réservoirs expérimentaux

Afin de mieux comprendre les problématiques de contamination au mercure associées à l'inondation de territoires forestiers pour la création de réservoirs hydroélectriques dans les régions boréales, les projets ELARP (Experimental Lakes Area Reservoir Project) et FLUDEX (Flooded Uplands Dynamics Experiment) ont été mis sur pied dans la région des lacs expérimentaux (ELA) du nord-ouest de l'Ontario en 1993 et en 1999, respectivement. Les concentrations en MeHgT dans l'eau des exutoires des réservoirs ont toujours excédées celles des tributaires, et ce malgré une baisse des taux de production de MeHgT suivant les deux premières années de l'inondation (Bodaly et al. 2004; Hall et al. 2005).

Divers compartiments du réseau trophique, tels que les bivalves, le zooplancton, les invertébrés et les poissons ont été étudiés et tous montraient une augmentation significative des concentrations en MeHgT (Malley et al. 1996; Paterson et al. 1998; Bodaly et Fudge 1999). Malgré une nette baisse des taux de décomposition du carbone et de la méthylation au cours des trois premières années d'inondation, les organismes aquatiques ne montraient pas une baisse significative de leur charge en MeHgT. Des exercices de modélisation ont montré qu'une augmentation du taux de production de MeHgT sur une période de deux à cinq ans pouvait entraîner des concentrations élevées de mercure chez les poissons prédateurs pour une période aussi longue de 20 à 30 ans (Hall et al. 2005).

Il faut considérer que les projets expérimentaux ELARP et FLUDEX simulent davantage l'activité des castors que les grands réservoirs hydroélectriques dont la superficie inondée est beaucoup plus grande. Ainsi, ces études nous permettent d'établir des hypothèses sur la capacité des retenues de castor à augmenter les concentrations en MeHgT dans l'eau des ruisseaux.

### 1.3.4.3. Le mercure et les barrages de castors

Driscoll et al. (1995) et Driscoll et al. (1998) sont les seules études à avoir mesuré les concentrations de HgT et de MeHgT dans l'eau en amont et en aval d'une retenue de castors âgée de plus de 10 ans entre les mois d'octobre 1993 à avril 1995 dans la région des Adirondacks (NY, É-U). L'échantillonnage au début d'octobre 1993 montrait dès lors que les concentrations en HgT, en MeHgT et en COD dans l'eau étaient plus élevées à l'exutoire qu'en amont de la retenue (Driscoll et al. 1995). Cependant, les auteurs ont observé par la suite qu'il n'y avait pas de variations saisonnières des concentrations de HgT alors que les concentrations en MeHgT et en COD augmentaient au cours de l'été (Driscoll et al. 1998). Les patrons saisonniers des concentrations de ces trois variables à l'exutoire étaient toutefois similaires à ceux du tributaire de la retenue. Ces faibles différences entre l'amont et l'aval peuvent être en partie expliquées par l'âge avancée de la retenue de castor et par le fait que le tributaire était lui-même composé d'un milieu humide riverain.

Pour expliquer l'augmentation des concentrations de MeHgT dans l'exutoire, les auteurs ont suggéré une activité accrue des bactéries sulfato-réductrices lors de la saison estivale en raison de la baisse des concentrations de  $\text{SO}_4^{2-}$  de l'amont vers l'aval. L'augmentation de la proportion de MeHgT par rapport au HgT de 6-10% en automne/hiver/printemps jusqu'à 16% en été montre de plus que la production nette de MeHgT était plus élevée durant l'été (Driscoll et al. 1998). Les auteurs suggèrent que les taux de méthylation vont être initialement élevés en réponse à l'inondation d'un territoire forestier par le castor et qu'avec le temps le système s'équilibrera avec les entrées de HgT. Malgré tout, ils concluent que les vieux barrages de castors peuvent rester des sources nettes de MeHgT en comparaison d'un ruisseau non affecté par l'activité des castors.

## 1.4. OBJECTIFS DE L'ÉTUDE

Les recherches discutées précédemment illustrent le fort potentiel que peuvent avoir les retenues de castors situées dans les Laurentides à modifier la chimie de l'eau des ruisseaux en aval et à augmenter les concentrations en MeHg. Les études existantes n'intègrent pas un grand nombre de barrages de castors et n'évaluent pas l'influence de l'âge des retenues et du type de végétation inondée sur la chimie de l'eau. Ce projet vise par conséquent à mieux établir la variabilité spatiale et saisonnière de l'impact des retenues de castors sur la chimie de l'eau des ruisseaux.

Ainsi, le **premier objectif** consiste à déterminer si un grand nombre de retenues de castors font augmenter les concentrations en mercure (MeHgT, HgT) et celles de variables chimiques complémentaires (COD, PT, PP, PTD, NT, NO<sub>2</sub>-NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) dans les ruisseaux des Laurentides. Les effets de l'âge des retenues de castors et du type de végétation inondée sur les concentrations en mercure sont évalués. De plus, ce premier objectif consiste à établir si les concentrations des diverses variables chimiques énumérées ci-avant resteront au même niveau 150 mètres en aval des digues de castors.

Le **deuxième objectif** intègre pour trois barrages de castors l'influence des saisons (période de couverture de glace, de la fonte des neiges et de l'été) et de l'âge des retenues de castors sur la chimie de l'eau des ruisseaux. L'accent est mis sur les variations de l'efficacité de la méthylation du mercure et sur les concentrations de MeHgT. L'effet des étangs de castors sur le partitionnement des phases dissoutes et totales de mercure ainsi que les patrons saisonniers des charges journalières de MeHgT, de HgT et de COD exportées sont évalués.

## **1.5. MÉTHODOLOGIE**

Voici en deux parties les designs expérimentaux qui ont été élaborés pour répondre aux objectifs de recherche. L'objectif 1 a été complété lors du premier échantillonnage alors que l'objectif 2 a été réalisé au cours du deuxième échantillonnage.

### **1.5.1. Design expérimental de l'échantillonnage du 17 août au 1<sup>er</sup> septembre 2006**

Un ensemble de 17 barrages de castors situés dans le cœur des Laurentides a été échantillonné entre le 17 août et le 1<sup>er</sup> septembre 2006 (Tableau 1.1 et Figure 1.3). Cette période de l'année a été choisie, car plusieurs études antérieures ont montré que les taux de méthylation et les concentrations en MeHg étaient à leur maximum durant les mois d'août et septembre (St.Louis et al. 1994; Driscoll et al. 1998; Bodaly et al. 2004; St Louis et al. 2004). Afin de représenter l'hétérogénéité spatiale des concentrations de MeHg à la sortie des barrages de castors, le territoire d'échantillonnage a été délimité entre la municipalité de Sainte-Anne-des-Lacs au sud, et le Parc national du Mont-Tremblant au nord.

Les barrages ont été identifiés, soit par des trappeurs (Gilles Gaudet, Normand Dupont), des employés du Parc du Mont-Tremblant ou par observation personnelle des photos aériennes de 2004 de la région (prêt de Richard Carignan). Plusieurs contraintes de terrain ont limité la sélection des barrages : l'accessibilité au site, la longueur de l'exutoire, le niveau de l'eau de la retenue et le degré de perturbation anthropique. Nous recherchions des étangs de castors qui étaient situés à moins de 30 minutes de marche d'une route, dont l'exutoire excédait 150 m de distance à partir de la digue, dont le niveau de l'eau n'était pas trop bas (suppose un barrage avec castor actif) et qui n'avaient pas subi trop de dommages par les activités humaines.



**Tableau 1.1.** Coordonnées géographiques en décimales, altitudes en mètres et classes d'âge qualitatives des 17 étangs de castors\* échantillonnés au mois d'août 2006 dans la région des Laurentides. Les noms des sites sont en ordre alphabétique. Les sites en gris correspondent aux trois barrages de castors qui ont été échantillonnés du mois de mars au mois d'octobre 2007.

<b>Nom du site</b>	<b>Longitude</b> décimales	<b>Latitude</b> décimales	<b>Altitude</b> mètres	<b>Classes d'âge</b>
<b>ACH</b>	-73.94140	45.97910	302	vieux
<b>ANN</b>	-74.16073	45.84542	335	jeune
<b>BOU</b>	-74.18994	46.27345	496	jeune
<b>CAB</b>	-74.30266	45.98338	408	vieux
<b>CAN</b>	-74.41438	46.07716	442	vieux
<b>CAP</b>	-74.37645	45.89665	430	vieux
<b>LAJ</b>	-74.42213	45.94526	446	intermédiaire
<b>OURS</b>	-74.06055	45.95883	324	intermédiaire
<b>REP1</b>	-74.02674	45.91126	278	jeune
<b>REP2</b>	-74.02885	45.91291	294	intermédiaire
<b>REP4</b>	-74.04535	45.90087	264	vieux
<b>ROB</b>	-74.43520	46.07608	443	vieux
<b>SAU</b>	-74.18622	45.89162	245	jeune
<b>TRE1</b>	-74.32442	46.43589	459	jeune
<b>TRE2</b>	-74.33554	46.47531	516	jeune
<b>TRE3</b>	-74.32838	46.43846	465	vieux
<b>TRE4</b>	-74.39315	46.42236	592	vieux

\* Il est à noter que ces barrages de castors sont situés sur des terrains privés et que l'autorisation des propriétaires est requise avant de les visiter.

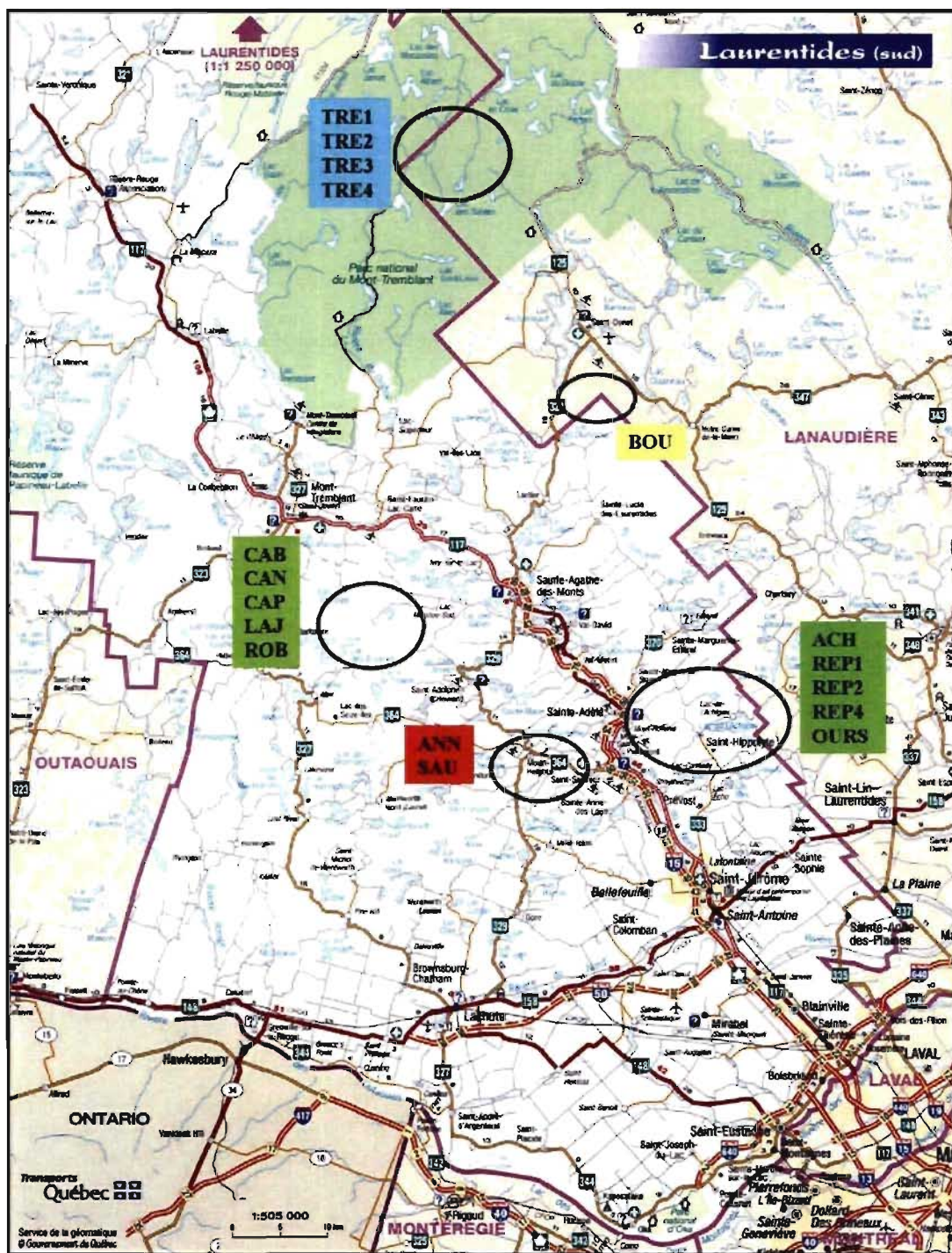


Figure 1.4. Carte du sud des Laurentides (Qc, Canada) illustrant les zones où les retenues de castors furent échantillonnées en 2006 et en 2007 (carte modifiée de Transports Québec). Se référer aux coordonnées géographiques pour les localisations exactes.

Les sites de prélèvement des variables chimiques (mercure et nutriments) dans l'eau étaient situés en amont, dans la retenue (à la mi-hauteur de la colonne d'eau) et en aval de la retenue, soit dans ce dernier cas pour deux stations (immédiatement en aval de la digue et 150 m en aval). Les fractions dissoutes et totales du MeHg et HgT ont été déterminées pour six des exutoires (immédiatement en aval de la digue et 150 m en aval) des 17 retenues de castors afin de déterminer la variation de la fraction dissoute sur 150 mètres de ruisseau. La distance de 150 m en aval de la digue de castor a été choisie en accord avec ce qui a déjà été fait dans les études précédentes sur les retenues de castors. Ces études portant sur la chimie de l'eau ont montré que les changements étaient toujours significatifs entre l'amont et l'aval, mais que certaines variables chimiques revenaient à des concentrations similaires à l'amont 100 m (Margolis et al. 2001), 150 m (Cirimo et Driscoll 1993) ou 250 m (Smith et al. 1991) en aval des barrages de castors. Ainsi, nous voulions savoir si l'effet de la retenue sur les concentrations en mercure et en nutriments serait conservé ou non 150 m en aval.

Lorsque l'accès aux retenues de castor était possible en canot, c'est-à-dire pour 13 retenues, des profils des variables limnologiques classiques (température, pH, oxygène dissous, conductivité spécifique) sur la colonne d'eau ont été effectués à l'endroit le plus profond. Ces mêmes variables ont été mesurées à toutes les stations d'échantillonnage sur les ruisseaux situées en amont et en aval des retenues.

Une attente de 48 heures après chaque évènement de pluie a été respectée au cours de la période d'échantillonnage afin d'éviter un apport éclair d'une grande quantité de matière conséquente à l'érosion du bassin versant et du lit des ruisseaux. Deux épisodes de pluie sont survenus entre le 17 août et le 1<sup>er</sup> septembre, soit le 20 et 27 août 2006. Afin d'effectuer l'échantillonnage dans un laps de temps relativement court, deux retenues de castor étaient visitées par jour et compte tenu des différences de température entre la zone du nord et du sud, les sites situés au nord ont été échantillonnés en premier.

### **1.5.1.1. Méthode pour déterminer l'âge des barrages de castors**

Afin de déterminer l'âge des barrages de castor ou plutôt le nombre d'années écoulées depuis la mise en eau du territoire forestier par le castor, nous avons opté pour une classification qualitative des sites. Des techniques plus précises existent, soit l'interprétation d'images aériennes et la dendrochronologie. L'interprétation d'images aériennes a été envisagée, mais la banque d'images disponibles ne couvrait pas tous les sites échantillonnés et l'acquisition d'images est très onéreuse. Une étude de dendrochronologie demande beaucoup d'effort en laboratoire et aurait pu être un projet de maîtrise en soi. Ainsi, nous avons choisi d'établir une classification qualitative à partir d'indices visuels qui ont été recensés dans la littérature (Woo et Waddington 1990; Bigler et al. 2001; Ray et al. 2001) et à partir des connaissances des trappeurs. Les principaux indices visuels sont : la proportion d'arbres inondés debout, l'état de la digue de castor et la quantité et la diversité des plantes aquatiques dans la retenue de castor. En somme, trois grands groupes sortent de cette classification : les jeunes barrages, les intermédiaires et les vieux (Tableau 1.2).

**Tableau 1.2.** Classification qualitative de l'âge des barrages de castors en fonction d'indices visuels recensés sur la digue et la retenue.

<b>Classe</b>	<b>Jeune</b>	<b>Intermédiaire</b>	<b>Vieux</b>
Proportion d'arbres inondés debout dans la retenue (%)	> 60%	20-60 % <sup>1</sup>	< 20%
Présence d'aiguilles ou de feuilles mortes sur les branches des arbres inondés	Oui (< 2 ans) ou non	Non	Non
<i>État de la digue</i> Présence de plantes non-arbustives* au travers des branches de la digue	Non ou peu	Oui peu	Oui; si beaucoup alors castors non-actifs
<i>État de la digue</i> Présence de plantes arbustives** au travers des branches de la digue	Non	Non; si oui très peu	Oui; si beaucoup alors castors non-actifs
Présence de macrophytes dans la retenue (nénuphars, éricacées, carex, graminées; souvent en amas)	Non	Oui peu	Oui beaucoup
Diversité des plantes aquatiques dans la retenue (selon Ray et al. 2001)	Macrophytes flottantes librement; potamot à feuilles étroites, lentilles d'eau	Espèces à feuilles flottantes autant que submergées	Dense couverture de nymphéas; riche ensemble de potamot
Temps estimé depuis la création de la retenue (inondation du site forestier en bordure du ruisseau)	1-10 ans	10-20 ans	> 20 ans

\* Impatiante du Cap (*Impatiens capensis*), Carex (*Carex sp.*), graminées.

\*\*Saule (*Salix sp.*), Aulne rugueux (*Alnus rugosa*) d'une hauteur de plus d'un mètre.

<sup>1</sup>Ce grand intervalle reflète la variabilité inhérente au degré d'exposition au vent de la retenue et au degré de tolérance des différentes essences d'arbres aux conditions hydriques extrêmes.

### 1.5.2. Design expérimental de l'échantillonnage du 8 mars au 20 septembre 2007

Un suivi saisonnier de la chimie de l'eau des tributaires et des exutoires de trois barrages de castors dans les municipalités de Saint-Sauveur-des-Monts et de Saint-Hippolyte dans les Laurentides a été effectué entre le 8 mars et le 20 septembre 2007 (Tableau 1.1). Au total, huit échantillonnages ont eu lieu au cours de cette période de 195 jours. Ces trois retenues de castors ont été choisies en fonction de trois critères principaux: (1) elles étaient situées à proximité de la station de biologie des Laurentides (contrainte logistique); (2) elles étaient situées environ à la même latitude (entre 45,89 et 45,91 Nord) afin d'éviter au maximum l'influence de la composition forestière sur la caractérisation biochimique du milieu, et (3) elles représentaient trois différentes catégories d'âge d'inondation du territoire forestier, c'est-à-dire une retenue jeune, une intermédiaire et une vieille.

Les échantillons d'eau ont été prélevés à deux stations, soit au tributaire et à l'exutoire. Les fractions totales et dissoutes du MeHg et du HgT ont été mesurées pour toutes les stations et au cours de tous les échantillonnages. Durant ce suivi saisonnier, les concentrations de COD et des anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) ont été mesurées parallèlement au mercure.

Des profils des variables physico-chimiques (température, pH, oxygène dissous, conductivité spécifique) de la colonne d'eau des retenues de castors ainsi que des estimations de la biomasse phytoplanctonique (concentrations en chlorophylle *a*) ont été accomplis pour la majorité des sorties sur le terrain. Chaque sortie sur le terrain était planifiée en fonction des conditions météorologiques. Nous voulions respecter autant que possible une attente de 48 heures de temps sec (sans précipitations) avant d'aller sur le terrain et il ne devait pas y avoir de pluie durant l'échantillonnage. Toutefois, des

contraintes météorologiques et logistiques à la fin du mois d'avril 2007 nous ont obligés à échantillonner entre deux évènements de pluie qui n'étaient pas espacés de 48 heures.

Le débit à l'exutoire des trois barrages de castors a été mesuré à l'aide du Flow Tracker™ (SonTek/YSI) six fois sur huit en raison de la couverture de glace sur les ruisseaux au début des mois de mars et d'avril. Toutefois, les débits pour ces deux dates ont été estimés à partir du débit de l'exutoire du lac Croche de la station de biologie de l'Université de Montréal à Saint-Hippolyte. En aucun cas nous n'avons pu mesurer le débit dans les tributaires en raison de leurs configurations. Les tributaires étaient, dans la très grande majorité des cas, des petits ruisseaux forestiers étroits en pente abrupte et il nous était donc impossible de trouver une section de ruisseau optimale pour mesurer le débit.

## **1.6. ORGANISATION DU MÉMOIRE**

Les deux chapitres qui suivent présentent, sous forme d'articles scientifiques, les résultats obtenus lors des deux campagnes d'échantillonnage. Le premier traite de la variabilité spatiale de la composition chimique de l'eau aux exutoires de 17 retenues de castors en fonction de l'influence de la composition forestière et de l'âge des retenues. Le second chapitre, quant à lui, expose la variabilité saisonnière de la composition chimique des tributaires et des exutoires de trois retenues de castors. Le dernier chapitre constitue une discussion générale et une conclusion globale. Il y est fait mention des principaux résultats obtenus, des perspectives de recherches et d'une critique sur la gestion des retenues de castors. Un cahier contenant les données brutes peut être consulté en contactant M. Marc Amyot par courriel [REDACTED] ou par téléphone 514-343-7496.

Cette thèse comprend deux articles auxquels ont participé différents auteurs. La contribution de chaque auteur est la suivante.

**Article 1.** Roy, V., Amyot, M. and Carignan, R. Beaver ponds increase methylmercury and nutrient levels in Canadian Shield streams. *Environmental Science & Technology*. Prochainement soumis.

V. Roy : Conception du projet; échantillonnage sur le terrain; analyse des échantillons; traitements des données; rédaction initiale et finale.

M. Amyot : Conception du projet; rédaction finale.

R. Carignan : Conception du projet; rédaction finale.

**Article 2.** Roy, V., Amyot, M. and Carignan, R. Seasonal methylmercury trends in water draining three beaver impoundments. *Journal of Geophysical Research*. Manuscript soumis (Avril 2008).

V. Roy : Conception du projet; échantillonnage sur le terrain; analyse des échantillons; traitements des données; rédaction initiale et finale.

M. Amyot : Conception du projet; rédaction finale.

R. Carignan : Conception du projet; rédaction finale.



## CHAPITRE 2

---

*BEAVER PONDS INCREASE METHYLMERCURY AND NUTRIENT  
LEVELS IN CANADIAN SHIELD STREAMS*

## 2.1 Résumé

Afin d'évaluer l'influence des retenues de castors sur la chimie de l'eau des ruisseaux du sud-ouest du Québec (Canada), les concentrations de mercure total (HgT), de méthylmercure total (MeHgT) et de variables chimiques complémentaires de 17 tributaires et d'exutoires d'étangs de castors dont la période d'inondation et la composition forestière différent ont été mesurées au cours du mois d'août 2006. Les étangs de castors font augmenter d'un facteur moyen de 5,8 les concentrations en MeHgT dans les exutoires, et ce jusqu'à une concentration moyenne de  $1,2 \text{ ng L}^{-1}$ . Les valeurs les plus élevées de MeHgT et d'efficacité de méthylation (MeHgT/HgT) proviennent des retenues de castors récentes et situées dans les régions à prédominance de conifères. Les concentrations de carbone organique dissous (COD), de phosphore total (PT) et d'azote total (NT) sont significativement plus élevées dans les exutoires que dans les tributaires (en moyenne 2,1, 2,7 et 1,7 fois, respectivement), alors que les concentrations de nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) et de sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) sont plus faibles en aval des retenues (ratio exutoire/tributaire moyen de 0,65 et 0,74, respectivement). Étant donné la hausse actuelle des populations de castors en Amérique du Nord, l'impact des étangs de castors sur le cycle des contaminants et des nutriments dans les ruisseaux devrait davantage être considéré dans les plans de gestion des bassins versants des régions boréales.

## 2.2. Abstract

Total mercury (THg), total methylmercury (TMeHg) and concentrations of ancillary chemical variable from 17 beaver pond inlet and outlet pairs along vegetation and flood-age gradients were compared to assess the influence of beaver impoundments on stream water chemistry in south-western Quebec (Canada). During August 2006, beaver impoundments increased TMeHg concentrations, on average, by a factor of 5.8 (to  $1.2 \text{ ng L}^{-1}$ ) in outlets. Newer beaver ponds and those located in coniferous sites had the highest TMeHg concentrations and methylation efficiencies (TMeHg/THg). Compared to inlets, dissolved organic carbon (DOC), total phosphorus (TP) and total nitrogen (TN) were significantly higher in outlets (on average 2.1, 2.7 and 1.7-fold higher, respectively) although nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) and sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) concentrations were lower in water flowing from beaver ponds (outlet/inlet ratio of 0.65 and 0.74, respectively). Because beavers are currently increasing in North America, the impact of their ponds on the cycling of contaminants and nutrients in streams should be considered when managing boreal watersheds.

## 2.3. Introduction

Beavers (*Castor canadensis*) create ponds to ensure their survival during the winter, an environmental change that can greatly influence downstream water chemistry. In addition to reported increases of phosphorus and dissolved organic carbon concentrations (Smith et al. 1991; Cirimo and Driscoll 1993; Margolis et al. 2001). Driscoll et al. (1995 and 1998) first showed that a beaver pond could also lead to a rise of total methylmercury (TMeHg) concentrations in downstream water.

MeHg, a potent neurotoxin, is the main mercury species biomagnified in food webs and consumption of contaminated fish present a risk of toxic effects for humans (Clarkson and Magos 2006). Most governmental regulations focus on industrial emissions because atmospheric mercury depositions have been linked to fish contamination (Hammerschmidt and Fitzgerald 2006; Harris et al. 2007). However, local perturbations such as flooding of forested areas are also critical since they promote *in situ* formation of MeHg. Studies in boreal regions following the construction of hydroelectric dams (Jackson 1988; Mucci et al. 1995; Schetagne et al. 2000), experimental reservoirs (St.Louis et al. 2004; Hall et al. 2005), and in natural wetlands (St.Louis et al. 1994; St.Louis et al. 1996; Galloway and Branfireun 2004) have all shown high MeHg burdens in the underlying sediments, pore water, water column, inundated vegetation and aquatic organisms. Higher methylation rates are believed to result from increased bacterial activity promoted by the submersion of terrestrial organic matter (Rudd 1995; St.Louis et al. 2004). Upon flooding, soils become anoxic as oxygen diffusion becomes too slow to compensate for microbial respiration, leading to the creation of a reducing environment (Margolis et al. 2001).

Forested areas flooded by beaver are currently increasing in northeastern North America in general (Naiman et al. 1988; Driscoll et al. 1998) and in the Laurentian region

of Quebec (Canada) in particular (personal communications from governmental employees, rangers and trappers). Beaver resurgence is mainly tied to limited population control by humans and wolves and to an abundance of forage and habitat (Naiman et al. 1988).

Few studies exist on the effect of beaver ponds on mercury chemistry in streams. Research from Driscoll et al. (1995 and 1998) underscored important influences of a beaver pond on water chemistry, but they observed relatively low TMeHg levels (up to  $0.4 \text{ ng L}^{-1}$ ) in outflows and they mainly focused on the annual variability of a single, long-established beaver impoundment. It is thus difficult to extrapolate conclusions from these studies to the overall impact of beaver dams of various ages formed in different types of ecosystems. This study proposes to investigate for the first time this natural disturbance of watershed on a broader scale.

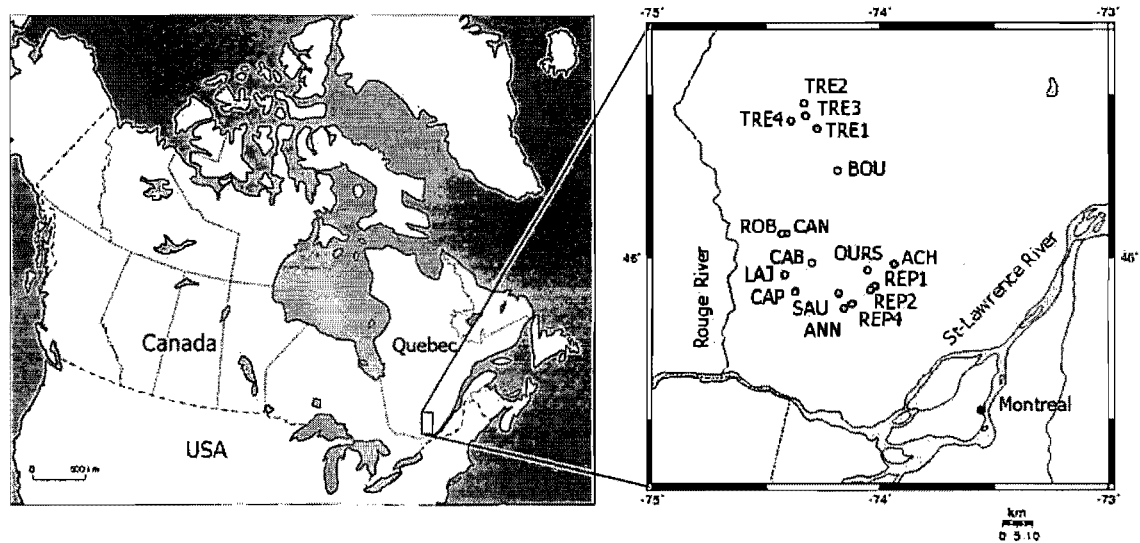
The main objectives of this paper are to: (1) determine if a large set of beaver impoundments cause an increase of mercury and nutrient concentrations in downstream waters; (2) determine if methylation efficiency (TMeHg/THg concentration ratio) is influenced by the age of flooding; and (3) evaluate water chemistry variability among beaver pond outlets along a vegetation gradient from mixed to coniferous forests.

## **2.4. Experimental section**

### **2.4.1. Study area and sampling sites**

The study was conducted in the Laurentian region of the Canadian Shield located *ca.* 75 km north of Montreal (QC, Canada) (Figure 2.1). The area is underlain by granitic or anorthositic bedrock covered by 1–5 m of glacial tills (Grenville geological province of Canada). Soils are mostly Humic Cryorthods (US classification) or Orthic Ferro-Humic Podzols (Canadian classification) (Carignan et al. 2000). Climate is humid continental with

cold winters and warm, moist summers. Annual precipitation averages 1100 mm, with 30% falling as snow (Carignan et al. 2000).



**Figure 2.1.** The map at the left shows the location of Quebec province in south-east Canada. The map at the right shows the location of the 17 beaver impoundments (sites abbreviations) in the Central Laurentian region north of Montreal.

The Laurentian region is in the Nordic temperate vegetation zone. The main deciduous tree species are maple (*Acer* spp.), birch (*Betula* spp.), American beech (*Fagus grandifolia* Ehrh.) and trembling aspen (*Populus tremuloides* Michx.). Dominant coniferous species are balsam fir (*Abies balsamea* (L.) Mill.), Eastern white cedar (*Thuja occidentalis* L.), spruce (*Picea* spp.) and tamarack (*Larix laricina* (Du Roi) K.Koch). In the text, the term “coniferous site” refers to the sites with predominantly coniferous trees, and “mixed sites” to the site with both coniferous and deciduous vegetation.

Seventeen beaver impoundments of various ages (recent, intermediate and old) were sampled from 17 August to 1 September 2006 in a ~ 4000 km<sup>2</sup> area (45°50'43.5"-46°28'31"N, 74°09'39"-74°20'08"W) (Figure 2.1). Beaver ponds were located along an

altitude gradient, from 245 to 592 m. Forest composition is governed locally by altitude, with coniferous vegetation typifying the higher elevation sites (above 450 m; n=5) and mixed forest more prevalent in the lower elevation sites (below 450 m; n=12). Beaver pond watersheds had few to no anthropogenic landscape modification such as roads and houses. Beaver pond inlets were first or second order streams. The average depth of beaver ponds was 0.94 m (range: 0.30-1.60 m; n=13).

Age of beaver impoundments was assessed using a qualitative classification based on visual clues (density of standing dead trees, the surface of open-water zones, the dam condition and the type of macrophyte assemblages) derived from the literature (Woo et al. 1990; Bigler et al. 2001; Ray et al. 2001) and trapper's knowledge. A recent impoundment, for example, is characterised by a high density of standing dead trees, limited open-water zones with only free-floating macrophytes and a dam without actively growing shrubs, whereas an old impoundment is characterised by few remaining standing trees, large open-water areas and high macrophyte density.

A period of 48 hours without rain events before and during each sampling was respected to avoid flash inputs of coarse materials from watershed and streambed. Only two rain events occurred during the sampling period on August 20 and 27 with respective total amount of 52.8 mm and 24.2 mm.

#### **2.4.2. Water sampling**

Water samples were collected from running water of inlets and outlets (both n=17). Samples in outlets were taken 1 m below the dam (n=17) and 150 m downstream (n=16). Total mercury (THg) and total methylmercury (TMeHg) were measured in all stations while total dissolved mercury (TDHg) and total dissolved methylmercury (TDMeHg) were determined in six beaver pond outlets (1 m below the dam and 150 m downstream). Water

samples for THg-TDHg and TMeHg-TDMeHg were stored in 250-mL amber glass bottles that had previously been acid-washed and thoroughly rinsed with ultrapure water. All THg-TDHg and TMeHg-TDMeHg samples were collected in triplicate and were preserved with 0.4% ultra-clean hydrochloric acid (Parker and Bloom 2005). Samples for Hg analyses were sampled and handled using ultra-clean protocols described in St-Louis et al. (1994).

Samples for all other chemical analyses were collected in duplicates in 500-mL Nalgene HDPE bottles. Aliquots of these samples were filtered in the lab within 5 h of collection. Total phosphorus (TP) and total nitrogen (TN) were determined in unfiltered samples. Total dissolved phosphorus (TDP), dissolved organic carbon (DOC) and major solutes (chloride ( $\text{Cl}^-$ ), ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), nitrite-nitrate ( $\text{NO}_2\text{-NO}_3$ ), sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), potassium ( $\text{K}^+$ ), calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) and magnesium ( $\text{Mg}^{2+}$ )) were determined in filtered samples. All bottles were rinsed three times with stream water prior to sampling.

Samples for TDHg and TDMeHg were filtered through  $0.45\mu\text{m}$  glass microfiber (GMF) membranes and those for TDP, DOC and major solutes were filtered on  $0.45\mu\text{m}$  polyethersulfone (PES) membranes. All water samples were kept in the dark and refrigerated ( $< 4^\circ\text{C}$ ) until analysis. Field and filter blanks of ultrapure water were tested to assess contamination during sampling and filtration.

Water column profiles of temperature, dissolved oxygen concentration, pH and specific conductivity were obtained from inlets, outlets and in ponds using a YSI-650 DMS multi-probe. Oxygen and pH calibrations were completed every sampling day.

### **2.4.3. Laboratory analyses**

Analyses of THg and TDHg were carried out using an automated Tekran 2600 following USEPA method 1631. Briefly, excess of  $\text{BrCl}$  was neutralized with  $50\ \mu\text{L}$  hydroxylamine and samples were reduced in line with stannous chloride (3%) before being



purged with argon and trapped on a gold trap.  $\text{Hg}^0$  was then measured by cold vapour atomic fluorescence spectrometry (CVAFS). Prior to analysis, TMeHg and TDMeHg were first distilled to remove matrix interferences and then ethylated with  $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , followed by gas chromatography separation with CVAFS (Bloom 1989; Horvat et al. 1993). Analytical accuracy was checked by daily analysis of TORT-2 (Lobster Hepatopancreas) certified reference material of the National Research Council (Canada). The certified value for TORT-2 is  $152 \pm 13 \text{ ng g}^{-1}$  and the mean concentration determined was  $148 \pm 11 \text{ ng g}^{-1}$  ( $n = 31$ ;  $\text{CV} = 7\%$ ). Analysis of field and procedural blanks consisting of ultrapure water revealed no detectable MeHg contamination during sampling, filtration, distillation and analysis. Method detection limits (MDL) based on three times the standard deviation of ten blanks were  $0.06 \text{ ng L}^{-1}$  and  $0.03 \text{ ng L}^{-1}$  for THg and TMeHg respectively. The average coefficient of variation (standard deviation/mean) for field triplicate determinations was 11% for THg-TDHg and 12% for TMeHg-TDMeHg. Total inorganic mercury (TIHg) was determined by the difference between THg and TMeHg.

Colorimetric method following potassium persulfate oxidation at  $120^\circ\text{C}$  was used to measure TP and TDP (Astoria 2; MDL:  $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Particulate phosphorus (PP) was determined by the difference between TP and TDP. The DOC concentration was measured by high-temperature combustion on a platinum catalyst using a Shimadzu TOC-5000 Analyser (MDL:  $0.10 \text{ mg L}^{-1}$ ). TN analyses were carried out on nitrate form following potassium persulfate alkaline digestion.  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{NO}_2\text{-NO}_3$  were measured by an auto-sampler (Lachat, FIA) with respective MDLs of 5 and  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ . Anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) were analysed by ion chromatography using a DIONEX-DX500 (MDLs: 0.05 and  $0.03 \text{ mg L}^{-1}$  respectively). Cations were analysed by atomic absorption spectroscopy for  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  and by atomic emission spectroscopy for  $\text{K}^+$  with respective MDLs of 0.10, 0.01 and  $0.05 \text{ mg L}^{-1}$  (Varian).

#### 2.4.4. Statistical analyses

Differences in water chemistry between beaver pond stations (inlets and outlets) were assessed with canonical redundancy analysis (RDA) using coded pairing variables (unpublished work, P. Legendre, Université de Montréal). RDA tests of significance were made by permutation. Relationships between water chemistry variables in inlets and outlets were examined with Pearson correlation matrixes. Natural logarithm transformations were used when necessary to ensure normality of distributions and probabilities were calculated by permutations. Linear regression analyses were calculated between oxygen concentrations in bottom water of ponds and major chemical variables measured in outlets. We used non-parametric analysis of variance (Kruskal-Wallis) to assess methylation efficiency (TMeHg/THg) differences among beaver pond outlets and post-hoc Tukey HSD method for multiple comparisons. Beaver pond associations with regard to variability of water chemistry at outlets were assessed with a principal components analysis (PCA) on standardized descriptors and a parallel K-means partitioning using the statistic criterion of Calinski-Harabasz to determine the optimal number of groups. K-means partitioning was performed with Progiciel R (P. Legendre, Université de Montréal) although all the others tests were performed using the R language (Version R-2.3.1). For values under method detection limit (MDL), one-half MDL was used in statistical analyses. We accepted statistical significance at  $p < 0.05$ .

## 2.5. Results

### 2.5.1. Effect of beaver ponds on downstream water chemistry

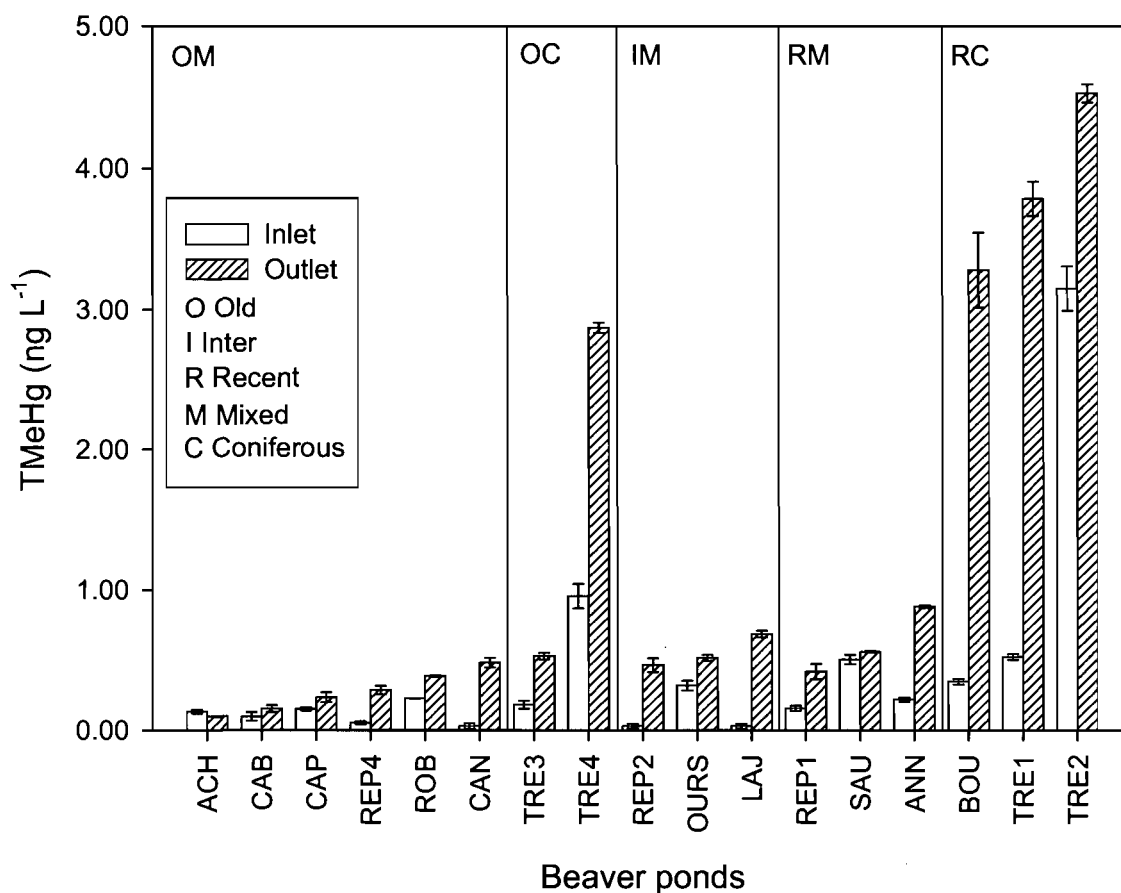
We used outlet/inlet concentration ratios to evaluate the relative change in concentrations. Levels of THg and TMeHg in outlets were 1.6-fold and 5.8-fold higher than in inlets, respectively (Table 2.1). Out of 17 beaver ponds, only one did not show a rise of TMeHg concentration in the outflow (Figure 2.2). Even though these impoundments were far from any point source of pollution, we measured very high levels of TMeHg in four of the five beaver pond outlets located in coniferous sites, from 2.87 to 4.53 ng L<sup>-1</sup> (Figure 2.2). On average, TMeHg concentration in inlets was 0.25 ng L<sup>-1</sup> and 1.19 ng L<sup>-1</sup> in outlets (Table 2.1). Methylation efficiency, estimated by the TMeHg/THg ratio, increased also upstream to downstream (Table 2.1).

Beaver impoundments increased DOC, TP, PP, TDP, TN and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> concentrations from 2 to 4-fold in outlets (Table 2.1). All beaver ponds had higher TP and PP concentrations in outlets than in inlets with respective average concentrations of 26.24 and 19.98 µg L<sup>-1</sup> in outlets (Table 2.1). Conversely, there were significant depletions of dissolved oxygen, NO<sub>2</sub>-NO<sub>3</sub> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentrations in water draining impoundments (Table 2.1). The THg, Cl<sup>-</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> concentrations, pH, conductivity and temperature showed no significant difference upstream to downstream (Table 2.1).

**Table 2.1.** Average, median and range (minimum-maximum) concentrations of chemical variables in inlets and outlets and of outlet/inlet concentration ratios from 17 beaver impoundments sampled in August 2006. Significant statistical differences between sites are shown by the p-values in the last columns.

Variable	Units	Inlet			Outlet			Outlet/Inlet Ratio			Inlet vs. Outlet	Outlet 1m vs. Outlet 150m
		Average	Median	Range	Average	Median	Range	Average	Median	Range	p-value	p-value
THg	ngHg L <sup>-1</sup>	1.60	1.48	0.57-3.43	2.53	2.17	0.92-6.55	1.63	1.35	0.81-4.44	<0.01 <sup>i</sup>	NS
TDHg	ngHg L <sup>-1</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NS
THg <sup>c</sup>	ngHg L <sup>-1</sup>	2.17	1.99	1.26-3.43	4.57	5.14	1.66-6.55	2.31	1.91	1.21-4.44	<0.05 <sup>i</sup>	<0.05 <sup>i</sup>
THg <sup>m</sup>	ngHg L <sup>-1</sup>	1.36	1.31	0.57-2.49	1.69	1.64	0.92-2.36	1.35	1.08	0.81-2.32	NS	<0.05 <sup>d</sup>
TIHg	ngHg L <sup>-1</sup>	1.18	1.12	0.27-2.33	1.35	1.25	1.00-2.32	1.51	0.96	0.54-7.37	NS	<0.05 <sup>i</sup>
TIHg <sup>c</sup>	ngHg L <sup>-1</sup>	1.14	1.19	0.27-1.85	1.57	1.35	1.01-2.32	2.47	0.95	0.54-7.37	NS	NS
TIHg <sup>m</sup>	ngHg L <sup>-1</sup>	1.20	1.08	0.54-2.33	1.26	1.04	0.65-2.13	1.11	1.01	0.54-1.77	NS	<0.05 <sup>i</sup>
TMeHg	ngHg L <sup>-1</sup>	0.25 (0.42)	0.18	<0.03-0.96 (3.15)	1.19	0.52	0.10-4.53	5.80	2.87	0.75-22.78	<0.01 <sup>i</sup>	NS
TDMeHg	ngHg L <sup>-1</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NS
TMeHg <sup>c</sup>	ngHg L <sup>-1</sup>	1.03	0.52	0.18-3.15	3.00	3.28	0.53-4.53	4.79	3.00	1.44-9.42	<0.05 <sup>i</sup>	NS
TMeHg <sup>m</sup>	ngHg L <sup>-1</sup>	0.16	0.14	< 0.03-0.50	0.43	0.44	0.10-0.88	6.22	2.17	0.75-22.78	<0.01 <sup>i</sup>	NS
TMeHg/THg <sup>c</sup>		0.19	0.14	0.02-0.92	0.37	0.31	0.10-0.74	-	-	-	<0.005 <sup>i</sup>	NS
TMeHg/THg <sup>m</sup>		0.39	0.28	0.13-0.92	0.61	0.69	0.32-0.74	-	-	-	NS	NS
DOC	mgC L <sup>-1</sup>	5.40	5.10	1.07-12.22	7.92	7.33	3.26-15.11	2.09	1.41	0.96-7.18	<0.005 <sup>i</sup>	<0.05 <sup>d</sup>
TP	µgP L <sup>-1</sup>	11.73	9.44	1.98-37.32	26.24	20.23	6.43-75.10	2.72	2.55	1.15-7.82	<0.005 <sup>i</sup>	NS
TDP	µgP L <sup>-1</sup>	4.36	3.04	1.31-10.46	6.25	6.55	1.20-14.59	2.03	1.15	0.51-10.69	<0.05 <sup>i</sup>	<0.01 <sup>i</sup>
PP	µgP L <sup>-1</sup>	7.37	4.35	0.67-34.67	19.98	12.28	4.02-46.44	4.06	3.15	1.25-12.90	<0.005 <sup>i</sup>	NS
TN	µgN L <sup>-1</sup>	435.38	334.66	120.36-2030.35	542.74	496.21	285.31-1073.55	1.70	1.33	0.37-4.68	<0.005 <sup>i</sup>	NS
NO <sub>2</sub> -NO <sub>3</sub>	µgN L <sup>-1</sup>	62.46	37.61	<1.00-289.80	13.80	10.28	1.99-55.46	0.65	0.28	0.04-2.48	<0.005 <sup>d</sup>	<0.005 <sup>i</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	µgN L <sup>-1</sup>	10.86	5.00	<5.00-54.34	53.13	20.61	<5.00-341.37	4.27	3.91	0.25-14.13	<0.005 <sup>i</sup>	NS
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mgSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> L <sup>-1</sup>	3.73	3.55	0.34-7.75	2.30	2.53	0.59-3.61	0.74	0.72	0.20-1.74	<0.05 <sup>d</sup>	NS
Cl <sup>-</sup>	mgCl <sup>-</sup> L <sup>-1</sup>	2.34	0.26	<0.05-23.49	1.87	0.26	0.10-18.35	1.06	0.81	0.43-4.18	NS	NS
K <sup>+</sup>	mgK <sup>+</sup> L <sup>-1</sup>	0.14	0.14	0.05-0.26	0.20	0.14	0.07-0.54	1.63	1.42	0.39-4.70	NS	NS
Ca <sup>2+</sup>	mgCa <sup>2+</sup> L <sup>-1</sup>	4.76	2.87	1.04-19.50	4.61	3.99	1.08-19.50	1.05	1.00	0.48-1.68	NS	NS
Mg <sup>2+</sup>	mgMg <sup>2+</sup> L <sup>-1</sup>	0.69	0.49	0.20-1.80	0.66	0.40	0.22-1.75	1.00	0.97	0.60-1.69	NS	NS
T°	°C	16.59	16.48	9.15-24.97	18.25	18.02	11.55-22.49	1.16	1.02	0.78-1.77	NS	<0.005 <sup>d</sup>
O <sub>2</sub>	mg L <sup>-1</sup>	9.67	9.75	3.78-13.94	7.72	7.63	3.63-12.16	0.81	0.89	0.40-1.11	<0.001 <sup>d</sup>	<0.05 <sup>i</sup>
pH		6.14	6.37	5.38-7.76	6.10	6.43	5.50-6.80	0.98	0.99	0.86-1.06	NS	<0.005 <sup>i</sup>
Conductivity	µS cm <sup>-1</sup>	40	26	9-121	39	27	9-109	1.07	0.96	0.42-2.11	NS	NS

<sup>c</sup>coniferous forest sites; <sup>m</sup>mixed forest sites; <sup>i</sup>increase; <sup>d</sup>decrease; NS: non-significant. An exceptional high MeHg concentration from a beaver pond inlet (site TRE 2) draining a riparian coniferous wetland and the associated average concentration are shown in brackets.



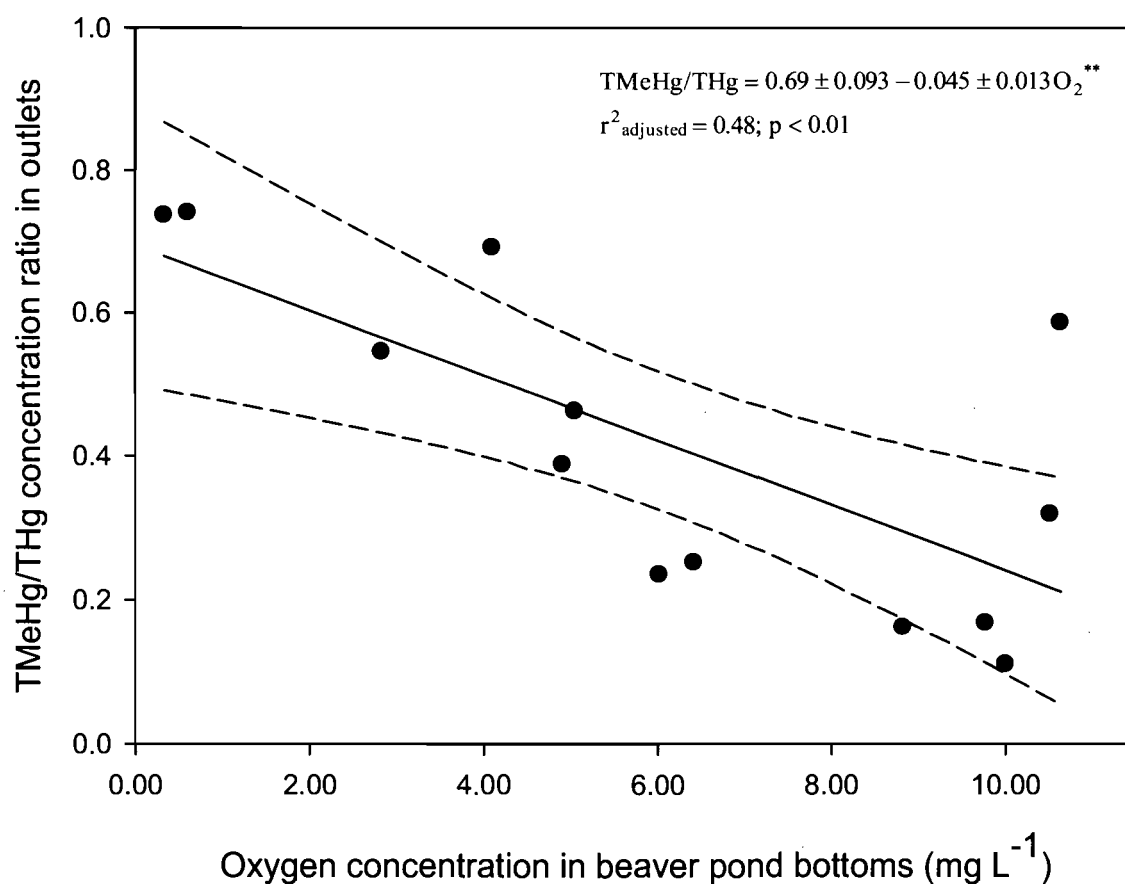
**Figure 2.2.** Total methylmercury (TMeHg) concentrations (ng L<sup>-1</sup>) measured in August 2006 in inlets and in outlets of old (O), intermediate (I) and recent (R) beaver ponds located in mixed (M) and in coniferous (C) forests. Error-bars represent standard error (n=3).

### 2.5.2. Water chemistry changes along outlets

We compared samples taken just after the dam to those collected 150 m downstream. No significant differences were found for TMeHg/THg ratio and for concentrations of THg, TDHg, TMeHg, TDMHg, TP, PP and TN (Table 2.1). DOC concentrations decreased and TIHg, TDP, NO<sub>2</sub>-NO<sub>3</sub>, pH and dissolved oxygen concentrations increased (Table 2.1).

### 2.5.3. Relationships between mercury and ancillary variables

Ratios of TMeHg/THg in beaver pond outlets were related to oxygen concentrations measured in beaver pond bottoms (Figure 2.3). TMeHg, DOC, TP, PP, TDP, TN,  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations in outlets were also well correlated to oxygen (Table 2.S1, Supporting information).



**Figure 2.3.** Relationship between TMeHg/THg concentration ratio and oxygen concentration ( $\text{O}_2$ ;  $\text{mg L}^{-1}$ ) measured in bottom water of beaver ponds in August 2006. Regression line (solid line) with 95% confidence intervals (dashed lines) (\*\*  $p < 0.05$ ;  $n=13$ ).

THg and TMeHg concentrations and TMeHg/THg concentration ratios were strongly and positively correlated to DOC concentrations and negatively to pH in inlets and outlets, except for a non-significant correlation between TMeHg/THg and pH in inlets (Table 2.S2 and 2.S3, Supporting information). TMeHg and TMeHg/THg were well correlated to nutrients (TP, PP and TN) in outlets (Table 2.S2, Supporting information). In both inlets and outlets, DOC was positively correlated to TP, PP, TDP, TN, excluding TDP in outlets (Table 2.S2 and 2.S3, Supporting information).

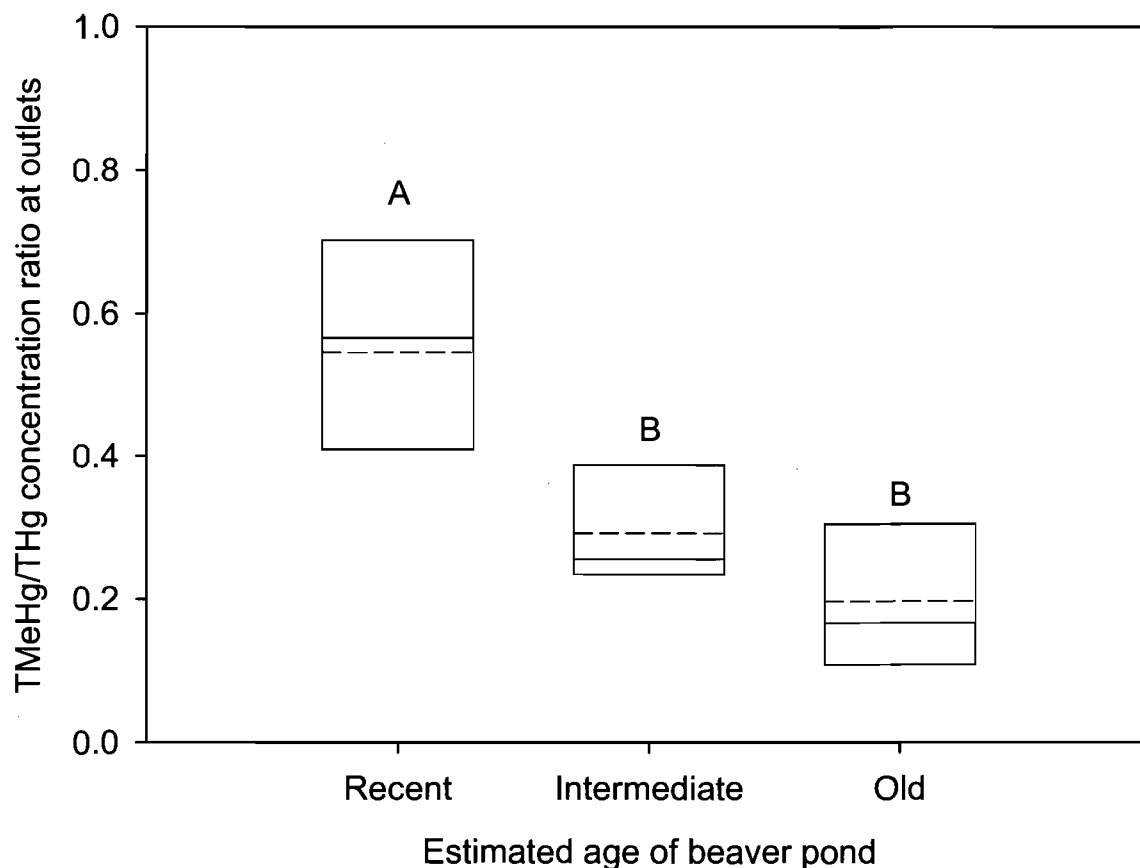
#### **2.5.4. Effect of beaver pond age on methylation efficiency**

We found that methylation efficiency (TMeHg/THg) decreased as ponds age, with a significant difference between recent and older beaver impoundments (Figure 2.4). Average methylation efficiencies were  $55 \pm 18\%$ ,  $29 \pm 8\%$  and  $20 \pm 9\%$  (mean  $\pm$  standard deviation) for recent, intermediate and old beaver ponds respectively. An outlier site (TRE 4) with a high value of methylation efficiency (74%) has been removed from the old category in the preceding test.

#### **2.5.5. Effect of forest composition on mercury chemistry**

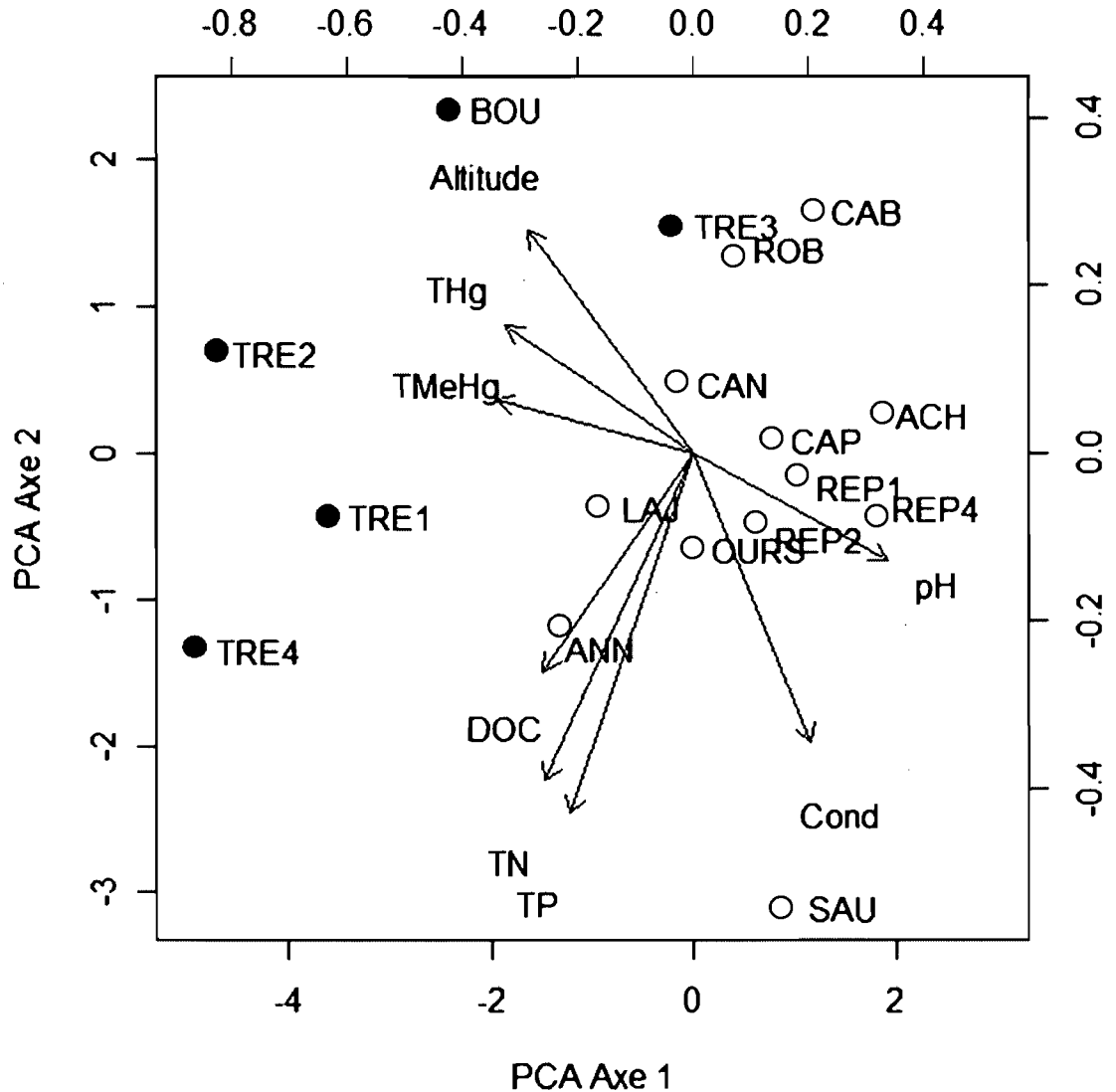
Beaver pond outlets in coniferous forests had higher values of TMeHg and THg concentrations and lower pH values than those in mixed forests (Figure 2.5). K-means partitioning validated the site associations from the PCA by clustering the beaver ponds in the same two groups and confirmed that beaver impoundments located above 450 m in predominantly acidic coniferous sites were more similar to each other than with lower beaver ponds in mixed forests. Only one site higher than 450 m was more similar to those on mixed vegetation (site TRE3, Figure 2.5). Altitude was strongly and positively

correlated to THg, TMeHg concentrations and negatively to conductivity and pH in outlets, but not to DOC and nutrients (TP, TDP, PP and TN) (Table 2.S2, Supporting information).



**Figure 2.4.** Box plot showing TMeHg/THg concentration ratios at the outlets of beaver ponds sampled in August 2006 in relation with three qualitative categories of impoundment's age (Recent: inundation < 10 years (n=6); Intermediate: inundation between 10 and 20 years (n=3); Old: inundation > 20 years (n=7)). Only recent and older beaver ponds are significantly different. The solid line shows median ratio and the dashed line shows average concentration ratio.





**Figure 2.5.** Principal component analysis (PCA) on 8 environmental descriptors (arrows) and 17 beaver pond outlets (sites abbreviations) sampled in August 2006. The distance biplot shows the dichotomy between coniferous (closed circles) and mixed forest sites (opened circles). The first two eigenvalues explained 79% of the variation ( $\lambda_1=4.6$ ;  $\lambda_2=1.7$ ). TMeHg, THg and pH contributed greatly to the formation of the first PCA axis, and TP to the second axis (considering correlations between descriptors and axis  $> \pm 0.70$ ).

## 2.6. Discussion

### 2.6.1. Methylmercury levels in beaver pond outlets

Average TMeHg concentrations in the pond outflows ( $1.2 \text{ ng L}^{-1}$ ) were 3 times higher than the highest TMeHg concentration ( $0.40 \text{ ng L}^{-1}$ ) measured by Driscoll et al. (1998) during summer in a beaver pond outlet and 4 times higher than average levels ( $0.3 \text{ ng L}^{-1}$ ) reported for 23 Wisconsin lakes (Watras et al. 1995) and 277 lakes and rivers of northeastern North America (Dennis et al. 2005). The highest TMeHg level reported here (up to  $4.5 \text{ ng L}^{-1}$  for a recent and coniferous site) is amongst the highest ever published for uncontaminated aquatic systems and was comparable to highest concentrations found in experimental reservoirs of Ontario (up to  $3.2 \text{ ng L}^{-1}$ ) (Hall et al. 2005).

Because studies have reported higher THg and TMeHg content in fish living in water draining wetlands (Castro et al. 2007; Driscoll et al. 2007) and have postulated that water concentrations are important in the bioaccumulation of MeHg in aquatic organisms (Paterson et al. 1998), we hypothesize that similarly high TMeHg concentrations found 150 m downstream from the dams may pose a risk of contamination in receiving aquatic systems.

Parallel declines of  $\text{SO}_4^{2-}$  and rises of TMeHg concentrations from inlets to outlets seem to result primarily from *in situ* methylation by sulfate-reducing bacteria (SRB), well known to be the dominant mercury-methylating organisms in freshwater ecosystems (Gilmour et al. 1992). Low oxygen concentrations in bottom water of beaver ponds were a good predictor of elevated TMeHg/THg ratio and TMeHg, DOC and nutrient (TP, PP, TDP, TN) concentrations in beaver pond outlets, suggesting that reducing conditions were prevalent in surface sediments or at the oxic-anoxic boundary layer in beaver impoundments. Enhanced SRB activity was previously reported to cause increases of

TMeHg concentrations in outflows of wetlands (St.Louis et al. 1994; Galloway and Branfireun 2004) and of a beaver impoundment (Driscoll et al. 1998). Frequently observed TMeHg enrichment in anoxic waters was also attributed to an increased mercury dissociation from oxyhydroxides (Meili 1997).

Compared to the production of new TMeHg associated with flooded organic material, leaching of TMeHg already present in the submerged plant tissues and forest soils during decomposition may have contributed to a lesser extent to the elevated levels of TMeHg in outlets. For instance, increased mercury methylation rates have been measured in inundated humus and peat samples under anoxic conditions (Porvari and Verta 1995) and in flooded plant tissues (Morrison and Therien 1991; Heyes et al. 1998; Hall et al. 2004).

#### **2.6.2. Flood age influence on methylation efficiency**

Beaver ponds created in the last 10 years had higher methylation efficiencies (TMeHg/THg) than older ones. The lower methylation capacity of older beaver ponds support previous studies on experimental reservoirs which showed that methylation rates were highest 2 or 3 years after flooding but decreased subsequently (St.Louis et al. 2004; Hall et al. 2005). Driscoll et al. (1998) proposed that over the lifetime of a beaver impoundment it seems likely that rates of net MeHg production would be initially high, in response to flooding, and decline with time as the impoundment approaches steady state with respect to THg inputs.

Even if older pond outlets had lower methylation efficiencies, these environments still caused an increase in TMeHg concentration and are no longer analogous to undisturbed streams. Surface waters with methylation efficiencies that exceed 10% often contain biota with high concentrations of THg (Bank et al. 2007). All of our beaver ponds had methylation efficiencies greater than 10%, suggesting that beaver pond food webs

likely are susceptible to bioaccumulating high levels of mercury. Bank et al. (2007) have already shown that green frog (*Rana clamitans*) tadpoles exhibited higher THg concentrations in a small, semipermanent pond with extensive beaver activity in Acadia National Park (ME, USA) than in other of their nine sampled ponds.

### **2.6.3. pH and vegetation influence on methylmercury concentrations**

Beaver ponds located on predominantly coniferous forests showed the highest TMeHg concentrations and lowest pH values in outlets compared to those on mixed forests. Soils supporting coniferous vegetation on Canadian Shield are recognized to be more acidic than mixed forest soils (Ste-Marie and Pare 1999) and low pH values have been reported to increase inorganic mercury availability for methylation (Hintelmann et al. 1995) or to stimulate methylation (Xun et al. 1987; Winfrey and Rudd 1990; Gilmour and Henry 1991). Besides, pH has also an effect by limiting volatilization of  $\text{Hg}^0$  (Watras et al. 1995) and may enhance abiotic methylation by humic and fulvic acids (Weber 1993). Even if pH influence on mercury distribution is complex, TMeHg concentrations in lake water have been generally found to increase with decreasing pH (Driscoll et al. 1995; Watras et al. 1995).

In addition to pH, the type of flooded vegetation could greatly influence TMeHg concentrations in water. Hall et al. (2004) showed higher methylation rates in enclosure experiments of flooded jack pine needles than for birch leaves and decomposing coniferous vegetation might be an important source of mercury to water as TMeHg concentrations are higher in conifer needles than in deciduous foliage (Grigal 2003). Although our sampled sites cannot demonstrate a latitude influence on stream water chemistry, we submit that beaver activity in northern boreal ecosystems mainly composed of coniferous vegetation and having acidic pH may enhance TMeHg supply to aquatic systems.

#### **2.6.4. Management implications**

Beavers could generate MeHg hotspots by flooding forested areas in northeastern North America. Further studies are needed to establish the overall influence of beaver ponds on MeHg input in receiving lakes and his fate in food webs of ponds and downstream systems. Our data could play a role in informing watershed management strategies, particularly with respect to recently created beaver ponds or those formed in coniferous forests. Beaver pond influence on DOC, phosphorus and nitrogen concentrations may have also implications for eutrophication of downstream water bodies.

#### **2.7. Acknowledgments**

This research was supported by NSERC postgraduate scholarship to V.R. and NSERC Discovery grant to M.A. and R.C. We thank Valérie Girard, Ariane Cantin and Joanie Beaulieu for support in the field and Dominic Bélanger, Marie-Claude Turmel, Mélanie Bouffard and Andréane Lauzé for support in the lab.

#### **2.8. Supporting information**

Details of linear regression analyses between oxygen concentrations in bottom water of ponds and major chemical variables measured in outlets are provided in Table 2.S1. Pearson correlation matrixes between chemical variables are presented in Table 2.S2 for outlets and in Table 2.S3 for inlets.

**Table 2.S1.** Linear regression model of concentrations of (a) total methylmercury (TMeHg; ngHg L<sup>-1</sup>), (b) dissolved organic carbon (DOC; mgC L<sup>-1</sup>), (c) total phosphorus (TP; µgP L<sup>-1</sup>), (d) total dissolved phosphorus (TDP; µgP L<sup>-1</sup>), (e) particulate phosphorus (PP; µgP L<sup>-1</sup>), (f) total nitrogen (TN; µgN L<sup>-1</sup>), (g) ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; µgN L<sup>-1</sup>), and (h) sulfate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; mgSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> L<sup>-1</sup>) in relation to oxygen concentration (O<sub>2</sub>; mg L<sup>-1</sup>) in beaver pond bottoms (\**p* < 0.05; \*\**p* < 0.01; \*\*\**p* < 0.001; n=13).

---

(a)	$\ln(\text{TMeHg}) = -0.19 \pm 0.084\text{O}_2^*$
	$r^2_{\text{adjusted}} = 0.25^*$
(b)	$\text{DOC} = 13.19^{***} \pm 1.36 - 0.81 \pm 0.19\text{O}_2^{**}$
	$r^2_{\text{adjusted}} = 0.58^{**}$
(c)	$\ln(\text{TP}) = 4.13^{***} \pm 0.24 - 0.17 \pm 0.034\text{O}_2^{**}$
	$r^2_{\text{adjusted}} = 0.67^{***}$
(d)	$\text{TDP} = 9.80^{***} \pm 1.82 - 0.63 \pm 0.26\text{O}_2^*$
	$r^2_{\text{adjusted}} = 0.29^*$
(e)	$\ln(\text{PP}) = 3.83^{***} \pm 0.33 - 0.18 \pm 0.046\text{O}_2^{**}$
	$r^2_{\text{adjusted}} = 0.53^{**}$
(f)	$\text{TN} = 933.68^{***} \pm 55.36 - 60.13 \pm 7.84\text{O}_2^{***}$
	$r^2_{\text{adjusted}} = 0.83^{***}$
(g)	$\ln(\text{NH}_4^+) = 4.68^{***} \pm 0.59 - 0.21 \pm 0.083\text{O}_2^*$
	$r^2_{\text{adjusted}} = 0.30^*$
(h)	$\text{SO}_4^{2-} = 0.21 \pm 0.057\text{O}_2^{**}$
	$r^2_{\text{adjusted}} = 0.50^{**}$

---

**Table 2.S2.** Pearson's correlation matrix for chemical variables at the outlets of beaver ponds sampled in August 2006 (\* $p < 0.05$ ; \*\* $p < 0.01$ ; \*\*\* $p < 0.001$ ; n=17).

	ln(THg)	ln(TMeHg)	TMeHg/THg	DOC	ln(TP)	TDP	ln(PP)	ln(TN)	pH	ln(Cond <sup>a</sup> )
ln(TMeHg)	0.877***	1.000								
TMeHg/THg	0.644**	0.915***	1.000							
DOC	0.563**	0.655**	0.670**	1.000						
ln(TP)	0.362	0.573**	0.621**	0.616**	1.000					
TDP	-0.028	0.064	0.081	0.398	0.561**	1.000				
ln(PP)	0.409	0.642**	0.696**	0.548*	0.942***	0.267	1.000			
ln(TN)	0.405	0.669**	0.757***	0.664**	0.915***	0.432*	0.905***	1.000		
pH	-0.769**	-0.818***	-0.757***	-0.476*	-0.378	0.015	-0.445*	-0.405	1.000	
ln(Cond <sup>a</sup> )	-0.538*	-0.528*	-0.411	-0.166	-0.050	0.225	-0.189	-0.140	0.688**	1.000
Altitude	0.768**	0.606**	0.424*	0.220	0.175	-0.150	0.237	0.201	-0.818***	-0.718**

<sup>a</sup>Cond = conductivity

**Table 2.S3.** Pearson's correlation matrix for chemical variables at the inlets of beaver ponds sampled in August 2006 (\* $p < 0.05$ ; \*\* $p < 0.01$ ; \*\*\* $p < 0.001$ ;  $n=17$ ).

	THg	ln(TMeHg)	ln(TMeHg/THg)	DOC	ln(TP)	ln(TDP)	ln(PP)	ln(TN)	pH	ln(Cond <sup>a</sup> )
ln(TMeHg)	0.799***	-								
ln(TMeHg/THg)	0.570**	0.938***	-							
DOC	0.685**	0.691**	0.592**	-						
ln(TP)	0.592**	0.579**	0.444*	0.646**	-					
ln(TDP)	0.644**	0.505*	0.304	0.697***	0.618**	-				
ln(PP)	0.448*	0.473*	0.392	0.518**	0.936***	0.336	-			
ln(TN)	0.309	0.501*	0.446*	0.448*	0.774***	0.271	0.785***	-		
pH	-0.576**	-0.451*	-0.327	-0.320	0.114	-0.356	0.288	0.340	-	
ln(Cond <sup>a</sup> )	-0.439*	-0.457*	-0.394	-0.075	0.104	-0.179	0.197	0.233	0.804***	-
Altitude	0.557**	0.401	0.236	0.083	-0.064	0.179	-0.174	-0.196	-0.789***	-0.862***

<sup>a</sup>Cond = conductivity



## 2.9. Literature cited

- Bank MS, Crocker J, Connery B, Amirbahman A (2007) Mercury bioaccumulation in green frog (*Rana clamitans*) and bullfrog (*Rana catesbeiana*) tadpoles from Acadia National Park, Maine, USA. *Environmental Toxicology and Chemistry* 26:118-125
- Bigler W, Butler DR, Dixon RW (2001) Beaver-pond sequence morphology and sedimentation in northwestern Montana. *Physical Geography* 22:531-540
- Bloom N (1989) Determination of Picogram Levels of Methylmercury by Aqueous Phase Ethylation, Followed by Cryogenic Gas-Chromatography with Cold Vapor Atomic Fluorescence Detection. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 46:1131-1140
- Castro MS, Hilderbrand RH, Thompson J, Heft A, Rivers SE (2007) Relationship between wetlands and mercury in brook trout. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 52:97-103
- Cirino CP, Driscoll CT (1993) Beaver Pond Biogeochemistry - Acid Neutralizing Capacity Generation in a Headwater Wetland. *Wetlands* 13:277-292
- Clarkson TW, Magos L (2006) The toxicology of mercury and its chemical compounds. *Critical Reviews in Toxicology* 36:609-662
- Carignan R, Planas D, Vis C (2000) Planktonic production and respiration in oligotrophic Shield lakes. *Limnology and Oceanography* 45:189-199
- Dennis IF, Clair TA, Driscoll CT, Kamman N, Chalmers A, Shanley J, Norton SA, Kahl S (2005) Distribution patterns of mercury in lakes and rivers of northeastern North America. *Ecotoxicology* 14:113-123
- Driscoll CT, Blette V, Yan C, Schofield CL, Munson R, Holsapple J (1995) The Role of Dissolved Organic-Carbon in the Chemistry and Bioavailability of Mercury in Remote Adirondack Lakes. *Water Air and Soil Pollution* 80:499-508
- Driscoll CT, Holsapple J, Schofield CL, Munson R (1998) The chemistry and transport of mercury in a small wetland in the Adirondack region of New York, USA. *Biogeochemistry* 40:137-146
- Driscoll CT, Han YJ, Chen CY, Evers DC, Lambert KF, Holsen TM, Kamman NC, Munson RK (2007) Mercury contamination in forest and freshwater ecosystems in the Northeastern United States. *Bioscience* 57:17-28
- Galloway ME, Branfireun BA (2004) Mercury dynamics of a temperate forested wetland. *Science of the Total Environment* 325:239-254
- Gilmour CC, Henry EA (1991) Mercury Methylation in Aquatic Systems Affected by Acid Deposition. *Environmental Pollution* 71:131-169

- Gilmour CC, Henry EA, Mitchell R (1992) Sulfate Stimulation of Mercury Methylation in Fresh-Water Sediments. *Environmental Science & Technology* 26:2281-2287
- Grigal DF (2003) Mercury sequestration in forests and peatlands: A review. *Journal of Environmental Quality* 32:393-405
- Hall BD, St.Louis VL, Bodaly RA (2004) The stimulation of methylmercury production by decomposition of flooded birch leaves and jack pine needles. *Biogeochemistry* 68:107-129
- Hall BD, St.Louis VL, Rolffhus KR, Bodaly RA, Beaty KG, Paterson MJ, Cherewyk KA (2005) Impacts of reservoir creation on the biogeochemical cycling of methyl mercury and total mercury in Boreal Upland Forests. *Ecosystems* 8:248-266
- Hammerschmidt CR, Fitzgerald WF (2006) Methylmercury in freshwater fish linked to atmospheric mercury deposition. *Environmental Science & Technology* 40:7764-7770
- Harris RC, Rudd JWM, Amyot M, Babiarz CL, Beaty KG, Blanchfield PJ, Bodaly RA, Branfireun BA, Gilmour CC, Graydon JA, Heyes A, Hintelmann H, Hurley JP, Kelly CA, Krabbenhoft DP, Lindberg SE, Mason RP, Paterson MJ, Podemski CL, Robinson A, Sandilands KA, Southworth GR, St.Louis VL, Tate MT (2007) Whole-ecosystem study shows rapid fish-mercury response to changes in mercury deposition. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 104:16586-16591
- Heyes A, Moore TR, Rudd JWM (1998) Mercury and methylmercury in decomposing vegetation of a pristine and impounded wetland. *Journal of Environmental Quality* 27:591-599
- Hintelmann H, Welbourn PM, Evans RD (1995) Binding of Methylmercury Compounds by Humic and Fulvic-Acids. *Water Air and Soil Pollution* 80:1031-1034
- Horvat M, Liang L, Bloom NS (1993) Comparison of Distillation with Other Current Isolation Methods for the Determination of Methyl Mercury-Compounds in Low-Level Environmental-Samples .2. *Water. Analytica Chimica Acta* 282:153-168
- Jackson TA (1988) The Mercury Problem in Recently Formed Reservoirs of Northern Manitoba (Canada) - Effects of Impoundment and Other Factors on the Production of Methyl Mercury by Microorganisms in Sediments. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 45:97-121
- Margolis BE, Castro MS, Raesly RL (2001) The impact of beaver impoundments on the water chemistry of two Appalachian streams. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 58:2271-2283
- Meili M (1997) Mercury in lakes and rivers. In: *Metal Ions in Biological Systems*, Vol 34, vol 34, pp 21-51

- Morrison KA, Therien N (1991) Experimental Evaluation of Mercury Release from Flooded Vegetation and Soils. *Water Air and Soil Pollution* 56:607-619
- Mucci A, Lucotte M, Montgomery S, Plourde Y, Pichet P, VanTra H (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* 52:2507-2517
- Naiman RJ, Johnston CA, Kelley JC (1988) Alteration of North-American Streams by Beaver. *Bioscience* 38:753-762
- Parker JL, Bloom NS (2005) Preservation and storage techniques for low-level aqueous mercury speciation. *Science of the Total Environment* 337:253-263
- Paterson MJ, Rudd JWM, St.Louis VL (1998) Increases in total and methylmercury in zooplankton following flooding of a peatland reservoir. *Environmental Science & Technology* 32:3868-3874
- Porvari P, Verta M (1995) Methylmercury Production in Flooded Soils - a Laboratory Study. *Water Air and Soil Pollution* 80:765-773
- Ray AM, Rebertus AJ, Ray HL (2001) Macrophyte succession in Minnesota beaver ponds. *Canadian Journal of Botany-Revue Canadienne De Botanique* 79:487-499
- Rudd JWM (1995) Sources of Methyl Mercury to Fresh-Water Ecosystems - a Review. *Water Air and Soil Pollution* 80:697-713
- Schetagne R, Doyon JF, Fournier JJ (2000) Export of mercury downstream from reservoirs. *Science of the Total Environment* 260:135-145
- Smith ME, Driscoll CT, Wyskowski BJ, Brooks CM, Cosentini CC (1991) Modification of Stream Ecosystem Structure and Function by Beaver (*Castor-Canadensis*) in the Adirondack Mountains, New-York. *Canadian Journal of Zoology-Revue Canadienne De Zoologie* 69:55-61
- St.Louis VL, Rudd JWM, Kelly CA, Beaty KG, Bloom NS, Flett RJ (1994) Importance of wetlands as sources of methyl mercury to boreal forest ecosystems. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 51:1065-1076
- St.Louis VL, Rudd JWM, Kelly CA, Beaty KG, Flett RJ, Roulet NT (1996) Production and loss of methylmercury and loss of total mercury from boreal forest catchments containing different types of wetlands. *Environmental Science & Technology* 30:2719-2729
- St.Louis VL, Rudd JWM, Kelly CA, Bodaly RA, Paterson MJ, Beaty KG, Hesslein, RH, Heyes A, Majewski AR (2004) The rise and fall of mercury methylation in an experimental reservoir. *Environmental Science & Technology* 38:1348-1358

- Ste-Marie C, Pare D (1999) Soil, pH and N availability effects on net nitrification in the forest floors of a range of boreal forest stands. *Soil Biology & Biochemistry* 31:1579-1589
- Watras CJ, Morrison KA, Host JS, Bloom NS (1995) Concentration of Mercury Species in Relationship to Other Site-Specific Factors in the Surface Waters of Northern Wisconsin Lakes. *Limnology and Oceanography* 40:556-565
- Weber JH (1993) Review of Possible Paths for Abiotic Methylation of Mercury(II) in the Aquatic Environment. *Chemosphere* 26:2063-2077
- Winfrey MR, Rudd JWM (1990) Environmental-Factors Affecting the Formation of Methylmercury in Low Ph Lakes. *Environmental Toxicology and Chemistry* 9:853-869
- Woo MK, Waddington JM (1990) Effects of Beaver Dams on Sub-Arctic Wetland Hydrology. *Arctic* 43:223-230
- Xun L, Campbell NER, Rudd JWM (1987) Measurements of Specific Rates of Net Methyl Mercury Production in the Water Column and Surface Sediments of Acidified and Circumneutral Lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 44:750-757

## CHAPITRE 3

---

*SEASONAL METHYLMERCURY TRENDS IN WATER  
DRAINING THREE BEAVER IMPOUNDMENTS*

### 3.1. Résumé

Nous avons suivi mensuellement la chimie de l'eau des tributaires et des exutoires de trois étangs de castors entre les mois de mars et octobre 2007 dans le Sud-ouest du Québec (Canada). Les fractions totales et dissoutes du mercure total (HgT), du méthylmercure total (MeHgT) et d'espèces sensibles aux conditions redox ont été analysées. L'efficacité de la méthylation du mercure dans les retenues de castors (ratio MeHgT/HgT) a atteint des valeurs maximales lorsque les retenues de castors étaient couvertes de glace (MeHgT/HgT ; intervalle: 53-80%) et en été (MeHgT/HgT ; intervalle: 34-67%). Les faibles concentrations d'oxygène dissous mesurées aux mêmes périodes semblent avoir créé des environnements réducteurs qui ont favorisé la méthylation du mercure inorganique. Le MeHg total dissous (MeHgTD) était la fraction prédominante de MeHgT dans les exutoires (80% en moyenne) et les concentrations de MeHgT étaient jusqu'à 27 fois plus hautes dans les exutoires qu'aux tributaires. Durant l'été, les concentrations en MeHgT étaient davantage élevées dans la jeune retenue (jusqu'à 2,80 ng L<sup>-1</sup>) que dans celles plus âgées. Sur l'ensemble de la période échantillonnée, les exportations de HgT et de carbone organique dissous (COD) ont atteint leurs maximums au cours de la fonte des neiges, alors que les exportations de MeHgT étaient élevées au printemps et durant l'été. L'influence saisonnière des étangs de castors sur la production de MeHg pourrait accroître le transfert du MeHg le long des réseaux alimentaires à la fois dans les retenues et dans les systèmes aquatiques en aval.

### 3.2. Abstract

We monitored water chemistry including unfiltered and filtered total mercury (THg), total methylmercury (TMeHg) and redox-sensitive species in three beaver pond inlets and outlets in south-western Quebec (Canada) on a monthly basis from March to October 2007. In-pond methylation efficiencies (TMeHg/THg concentration ratio) peaked when they were ice-covered (TMeHg/THg range: 53-80%) and in summer (TMeHg/THg range: 34-67%). Low oxygen concentrations during these periods likely promoted reducing conditions leading to inorganic mercury methylation. Total dissolved MeHg was the predominant fraction of TMeHg in outlets (80% on average) and TMeHg values were up to 27-fold higher in outlets compared to inlets in summer. During the summer, TMeHg levels (up to 2.80 ng L<sup>-1</sup>) were higher in the recent pond than in the older ones. Over the sampling period, THg and dissolved organic carbon (DOC) exports from beaver ponds were at their maximum during snowmelt although TMeHg exports were high both in spring and in summer. The seasonal influence of beaver ponds on MeHg production may increase MeHg transfer through food webs in beaver ponds and in downstream aquatic systems.

### 3.3. Introduction

Health risks from methylmercury (MeHg) in fish have been the subject of several large epidemiological investigations leading to governmental advisories on fish consumption (Clarkson and Magos 2006). High MeHg levels in freshwater fish of northeastern North America have been linked to high deposition of atmospheric mercury from industrial emissions (Hammerschmidt and Fitzgerald 2006; Harris et al. 2007). In addition to atmospheric deposition, many factors influence amount and transport of mercury in aquatic systems, including physical characteristics of watersheds (e.g., land cover, soil type and erosion), biogeochemical controls (associations with dissolved organic carbon, ionic strength) and seasonal dynamics (storm events, temperature extremes, snowmelt) (Babiarz et al. 1998). However, watershed disturbances made by beavers are seldom mentioned to affect mercury chemistry in streams.

By flooding forested environments, beavers (*Castor canadensis*) create wetlands that might favour microbial activity and methylation of inorganic mercury. Driscoll et al. 1995 were the first to demonstrate a rise of MeHg concentrations in water draining a long-established beaver pond located in the Adirondacks region (NY, USA). Moreover, experimentally flooded wetland (ELARP) and upland forest (FLUDEX) in Ontario (Canada) exhibited net MeHg production in flooded peat and soils and higher MeHg concentrations in surface water than those for unflooded wetlands or lakes (St.Louis et al. 2004; Hall et al. 2005).

Over the past 40 years, beaver populations in northeastern North America have been on the rise (Driscoll et al. 1998). Beavers were previously regulated by both humans and wolves, their principal natural predators. Currently, the number of beavers has exploded in certain areas of the Canadian Shield in response to decreased predation. The resulting



increase in beaver dams and flooded forested areas may favour the production and transfer of MeHg to streams and lakes.

Seasonal mercury dynamics are crucial to understand MeHg production in wetlands and its transport in streams. By examining annual MeHg dynamics in downstream water of a beaver pond, Driscoll et al. (1998) reported increases of methylation efficiency (TMeHg/THg) and TMeHg concentrations during the summer. Most studies on beaver impoundments have shown that reducing conditions prevail during the summer, when ponds are sinks of sulfate and nitrate, and are sources of dissolved organic carbon, ammonium, iron and manganese (Smith et al. 1991; Cirimo and Driscoll 1993; Driscoll et al. 1998; Margolis et al. 2001). Nevertheless, few studies have described the influence of the ice-covered period on downstream water chemistry during winter. For instance, Devito and Dillon (1993) observed that high levels of reduced forms of phosphorus and nitrogen in the surface water of a beaver pond during winter were associated with anoxic conditions likely resulting from microbial respiration.

The transport of MeHg to downstream aquatic systems and its fate in aquatic food webs are influenced by partitioning between particulate and dissolved phases (Meili 1997). MeHg exports from wetlands are predominantly associated with the filtered phase (Babiarz et al. 1998; Grigal 2002), but no comparable data exist for water draining beaver ponds. The time since flooding may also control MeHg supply to downstream systems by regulating net methylation rates. Studies on experimental reservoirs (ELARP and FLUDEX) demonstrated a rapid pulse of MeHg production following inundation and a subsequent decline after two years of flooding due to microbial demethylation (St.Louis et al. 2004; Hall et al. 2005).

Beaver ponds share many characteristics with other flooded wetlands, yet there is no comparative data on the seasonal behaviour of beaver ponds of contrasting flood ages. The

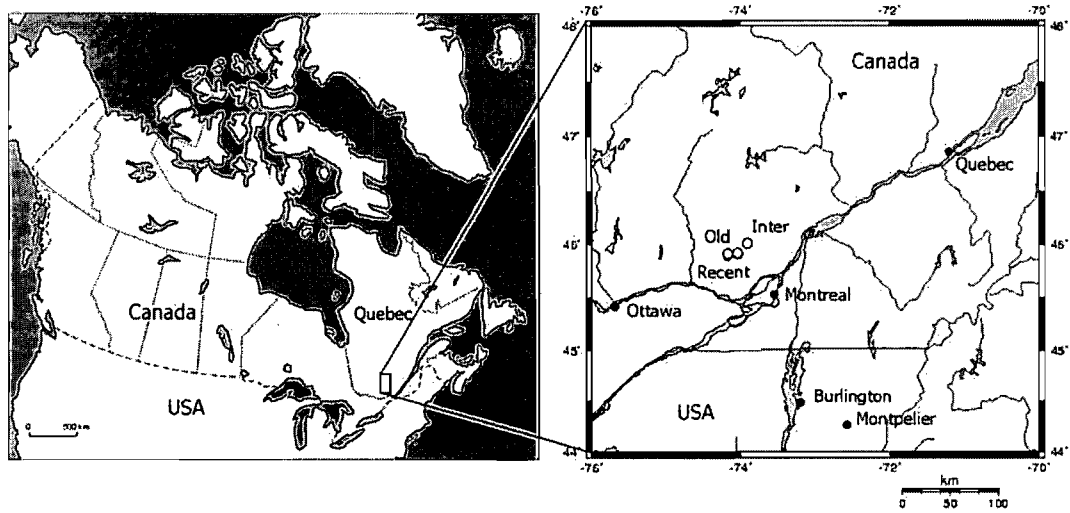
main objectives of this study are to (1) evaluate the influence of seasons and flooding time on mercury levels and on redox-sensitive species in water draining beaver ponds, (2) determine beaver pond influence on the dissolved mercury fractions in outflows, and (3) determine the seasonal dynamics of mercury and dissolved organic carbon (DOC) exports. These results may influence the design of watershed-based management approaches in areas where beaver densities are high.

### **3.4. Methods**

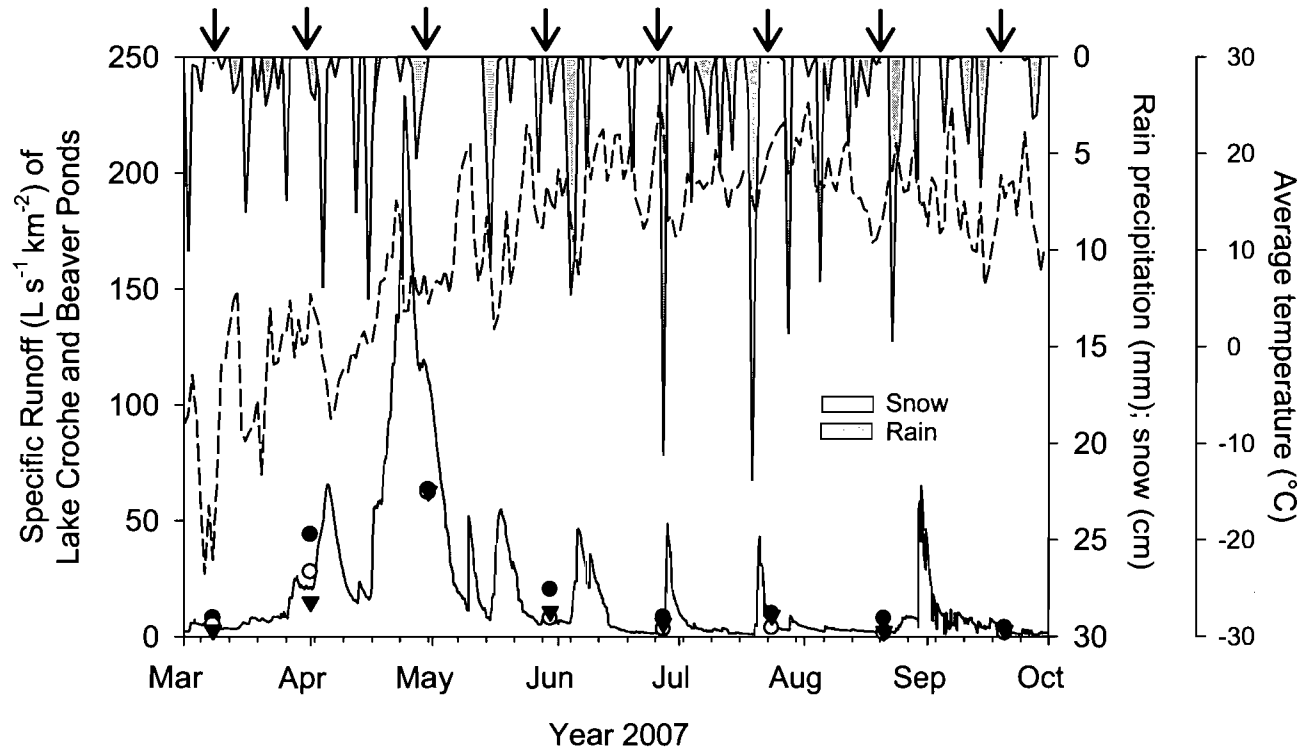
#### **3.4.1. Study area and sampling sites**

The study took place in the Laurentian Region of the Canadian Shield, located *ca.* 75 km north of Montreal (QC, Canada) (Figure 3.1). The area is underlain by granitic or anorthositic bedrock covered by 1–5 m of glacial tills. Soils are mostly Humic Cryorthods (US classification) or Orthic Ferro-Humic Podzols (Canadian classification) (Carignan et al. 2000). Annual precipitation averages 1100 mm, with 30% falling as snow (Carignan et al. 2000). Total precipitation for the sampling period between 8 March and 20 September 2007 was 285 mm of rain and 55 cm of snow (Figure 3.2). Over the sampling period, about two-thirds of the stream discharge at the nearby Lake Croche occurred during the 6-week snowmelt period which took place between late March and early May (Figure 3.2).

The Laurentian region is in the Nordic temperate vegetation zone and beaver pond catchments are primarily second-growth mixed forests. Dominant deciduous tree species are maple (*Acer spp.*), American beech (*Fagus grandifolia* Ehrh.), birch (*Betula spp.*) and trembling aspen (*Populus tremuloides* Michx.). Major coniferous trees include eastern balsam fir (*Abies balsamea* (L.) Mill.), white cedar (*Thuja occidentalis* L.), spruce (*Picea spp.*) and tamarack (*Larix laricina* (Du Roi) K.Koch).



**Figure 3.1.** The left map shows the location of Quebec province in Canada. The map on the right shows the location of the three beaver ponds in south-west Quebec (white circles: recent, intermediate and old ponds) with major cities (black circles) in the surrounding area.



**Figure 3.2.** Meteorological conditions during the sampling period from 8 March to 20 September 2007. The solid line shows specific runoff of the outlet of Lake Croche ( $L\ km^{-2}\ s^{-1}$ ) and the dashed line shows the average daily temperature ( $^{\circ}C$ ). Specific runoff values of beaver ponds ( $L\ km^{-2}\ s^{-1}$ ) are represented by dots (recent: closed circles; intermediate: opened circles; old: closed triangles). Arrows represent the right sampling events.

Three beaver ponds of different ages (recent, intermediate and old) were chosen within a 40 km<sup>2</sup> area (45°53'30"-45°54'47" N, 74°11'10"-74°01'44" W) to minimize the influence of vegetation, altitude (245 to 294 m) and bedrock on water chemistry. Ratios of drainage basin area to pond area are similar among sites, ranging from 15.94 to 18.97.

Impoundment age was assessed from a qualitative classification based on visual clues derived from the literature (Woo and Waddington 1990; Bigler et al. 2001; Ray et al. 2001) and from trappers' knowledge. The density of standing dead trees, the surface of open-water zones, the dam condition and the type of macrophytes assemblage were the main visual signs used to establish the classification. The recent beaver pond was less than 10 years old and characterised by a high density of standing dead trees, few open-water zones occupied only by free-floating macrophytes (*e.g. Lemna minor*) and a dam where growing shrubs (*e.g. alder, willow*) were absent. The old impoundment was over 20 years old and characterized by few remaining standing trees, large open-water areas occupied by rooted macrophytes (*e.g. Nuphar spp.*). The last impoundment was between 10 and 20 years and had intermediate characteristics.

In the text, the terms "beaver pond" and "beaver impoundment" refer to the body of water created by beavers and formed behind the dam. Average water depths were 1.2 m, 1.6 m and 1.0 m for the recent, intermediate and the old beaver ponds, respectively. Beaver inlets and outlets refer to running water entering or flowing from beaver impoundments. Inlets from the recent and the old sites originated from small lake outflows, whereas inlet of the intermediate site was a first-order stream.

### 3.4.2. Water sampling

Water samples were collected in streams at the inlets and outlets on a monthly basis between 8 March and 20 September 2007, i.e. eight times over a period of 195 days. Care was taken to avoid contaminating the water samples with streambed sediments. Teflon™ vials of 50 mL for total mercury (THg) and 250 mL amber glass bottles for methylmercury (MeHg) were acid-washed and thoroughly rinsed with ultrapure water ( $R = 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ). Nalgene HDPE bottles washed with ultrapure water were used to sample nutrients and major anions. The amber glass vials used to sample dissolved organic carbon (DOC) were heated to  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  to eliminate carbon contamination. Prior to collecting the final sample, all bottles were rinsed three times with stream water. Samples for THg analyses were preserved with 0.4% BrCl whereas MeHg samples were preserved with 0.4% ultra-clean hydrochloric acid (Parker and Bloom 2005). Samples for Hg analyses were sampled and handled using ultra-clean protocols described in St-Louis et al. (1994).

Samples for total dissolved Hg (TDHg), total dissolved MeHg (TDMeHg), DOC, and anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) were filtered through polyethersulfone (PES) membranes (porosity:  $0.45 \mu\text{m}$ ) within 5 h of collection. Field and filter blanks of ultrapure water were tested to assess contamination during sampling and filtration. All water samples were kept in the dark and refrigerated ( $< 4 \text{ }^\circ\text{C}$ ) until analysis.

Chlorophyll-*a* samples were collected monthly in 1 L Nalgene dark bottles from 25 June to 20 September and filtered through Whatman GF/C filters which were wrapped in aluminium foil and frozen to ca.  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Temperature, dissolved oxygen, pH and specific conductivity were measured using a multi-probe instrument (YSI-650 DMS). Oxygen and pH probes were calibrated every sampling day.

Discrete flow was measured in the outlets using a SonTek/YSI Doppler velocimeter using USGS standard methods provided with the instrument. Current velocities were

measured along at least three points in the cross section of the stream and at 0.6-fold maximal depth. In early March and April when the streams were partially obstructed by ice, outflows were estimated from the average daily flow monitored at the nearby Lake Croche V notch (lake area: 0.19 km<sup>2</sup>, watershed area: 1.08 km<sup>2</sup>, altitude: 360 m). Specific runoffs of beaver ponds and of Lake Croche were similar over the sampling period (Figure 3.2).

A period of 48 hours without rain events before and during each sampling day was respected most of the time to avoid flash inputs of coarse materials from watershed or streambed. Only the sampling at the end of April occurred less than 48 hours after a rain event (Figure 3.2). Because snowmelt peaked also at that time, we consider that rainfall had less impact in this case.

Watershed daily yields for THg and TMeHg in units of mg Hg day<sup>-1</sup> km<sup>-2</sup> and for DOC in kg C day<sup>-1</sup> km<sup>-2</sup> were calculated by multiplying solute concentrations in outlets by daily specific runoff (L s<sup>-1</sup> km<sup>-2</sup>).

### **3.4.3. Laboratory analyses**

Analyses of THg and TDHg were carried out using an automated Tekran 2600 following USEPA method 1631. Briefly, excess of BrCl was neutralized with 50µL hydroxylamine and samples were reduced in line with stannous chloride (3%) before being purged with argon and trapped on a gold trap. Hg<sup>0</sup> was then measured by cold vapour atomic fluorescence spectrometry (CVAFS). Prior to analysis, TMeHg and TDMHg were first distilled to remove any matrix interferences and then ethylated with NaB(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, followed by gas chromatography separation with CVAFS (Bloom 1989; Horvat et al. 1993). Analytical accuracy was checked by daily analysis of TORT-2 (Lobster Hepatopancreas) certified reference material of the National Research Council (Canada). The certified value for TORT-2 is 152 ± 13 ng g<sup>-1</sup> and the mean concentration determined

was  $150 \pm 9 \text{ ng g}^{-1}$  ( $n = 69$ ;  $CV = 6\%$ ). Analysis of field and procedural blanks consisting of ultrapure water revealed no detectable MeHg contamination during sampling, filtration, distillation and analysis. Method detection limits (MDL) based on three times the standard deviation of ten blanks were  $0.06 \text{ ng L}^{-1}$  and  $0.03 \text{ ng L}^{-1}$  for THg and TMeHg respectively. The average coefficient of variation (standard deviation/mean) for field triplicate determinations was 10% for THg-TDHg and 16% for TMeHg-TDMeHg. Total inorganic mercury (IHg) was determined by the difference between THg and TMeHg and total dissolved inorganic mercury (TDIHg) by the difference between TDHg and TDMeHg.

Concentrations of DOC were measured by infrared detection after acidification and sodium persulfate oxidation using an Aurora TOC-1030 Analyser or by high-temperature combustion on a platinum catalyst using a Shimadzu TOC-5000 Analyser (MDLs:  $0.10 \text{ mg L}^{-1}$ ). Anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{SO}_4^{2-}$ ) were analysed by ion chromatography (HPLC Waters) with respective MDLs of 0.04, 0.10 and  $0.004 \text{ mg L}^{-1}$ . On the day following the sampling, chlorophyll-*a* concentrations were measured using a spectrophotometer and within 12 to 24 hours after cold ethanol extraction (MDL:  $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ ) (Nusch 1980; Sartory and Grobbelaar 1984).

#### **3.4.4. Statistical analyses**

Differences in water chemistry between beaver pond inlets and outlets were assessed with canonical redundancy analysis (RDA) using coded pairing variables (unpublished work, P. Legendre, Université de Montréal). RDA tests of significance were made by permutation. We used non-parametric analysis of variance (Kruskal-Wallis) to assess water chemistry differences among the three beaver pond inlets and outlets over the sampling period. Relationships between water chemistry variables in inlets and outlets of beaver ponds were examined with Spearman correlation matrices. For values under method



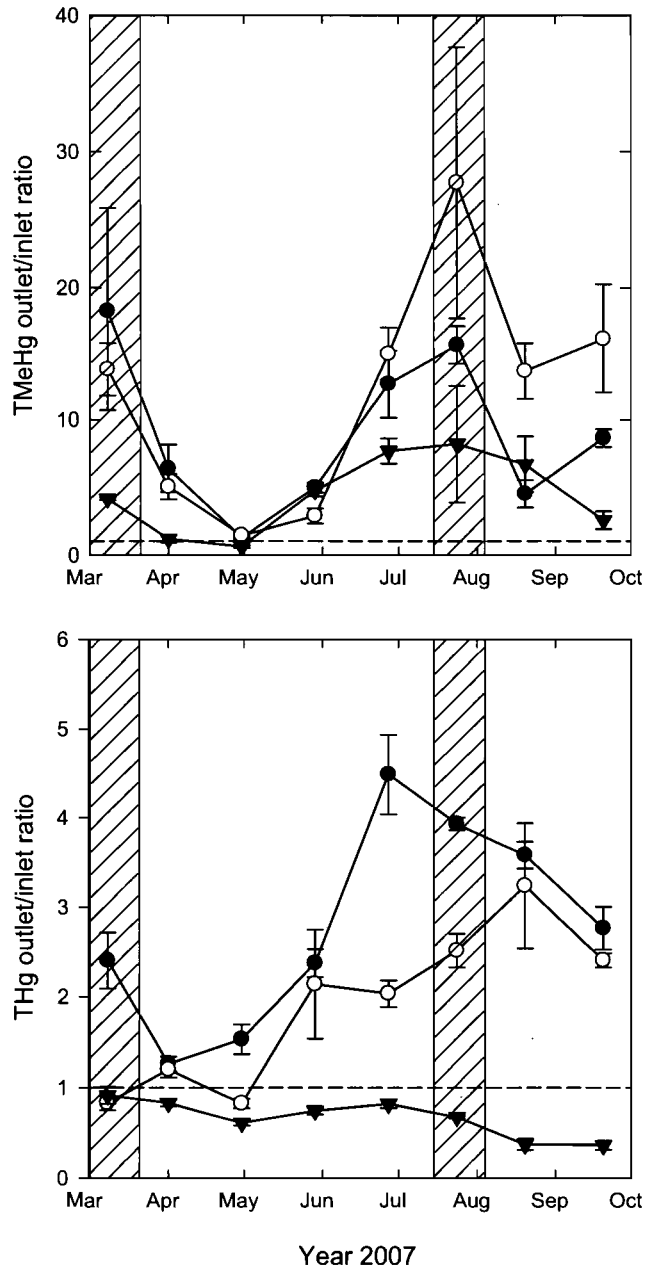
detection limit (MDL), one-half MDL was used in statistical analyses. All the statistical analyses were performed using the R language (Version R-2.3.1). We accepted statistical significance at  $p < 0.05$ .

## 3.5. Results

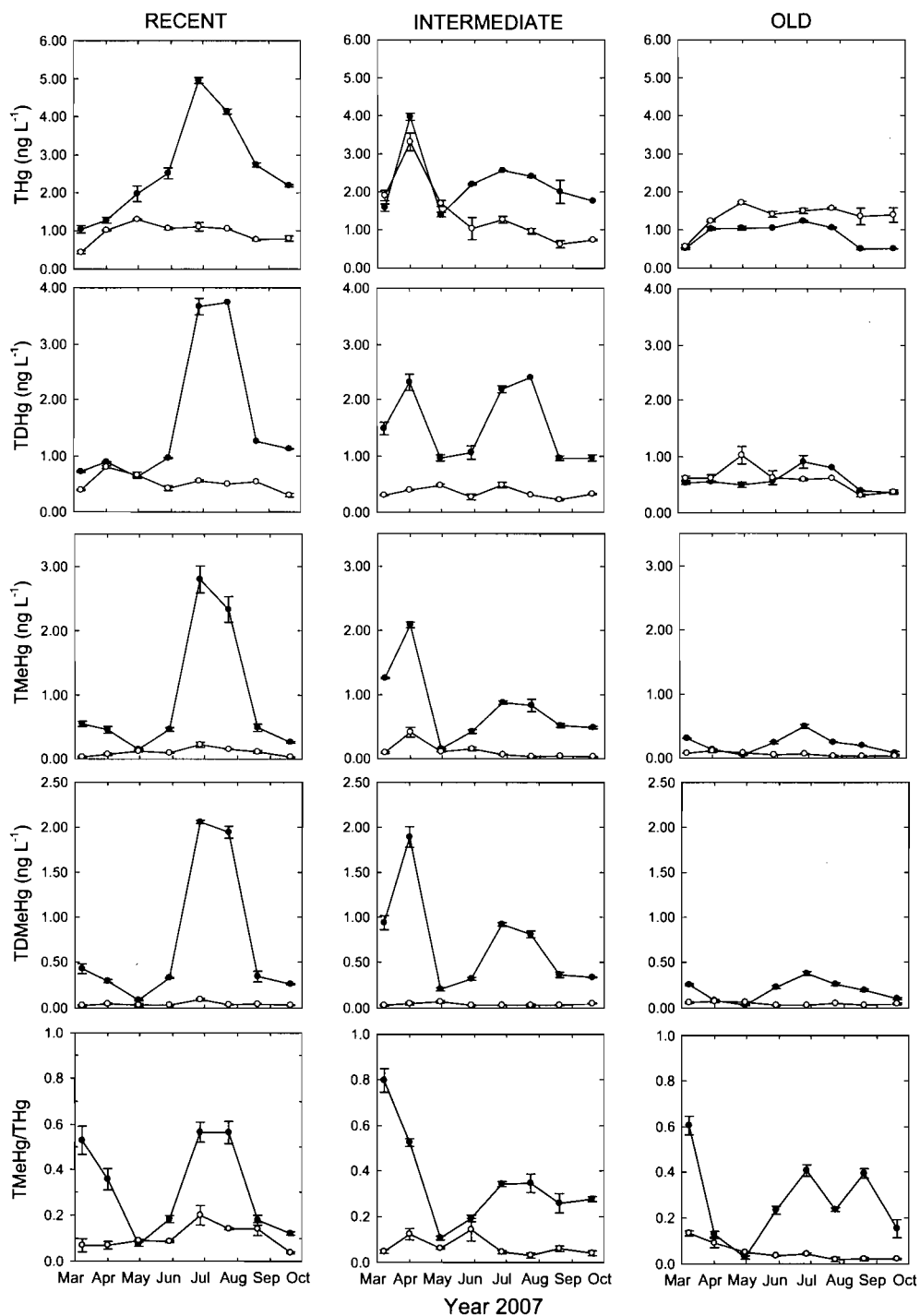
### 3.5.1. Inlet-outlet differences in total mercury and total methylmercury

Increases occurring within beaver ponds are reported as outlet-inlet concentration ratios. TMeHg ratios showed a seasonal trend with maximum values in winter (up to 18-fold for the recent) and in midsummer (up to 27-fold for the intermediate) while minimum values occurred during the snowmelt period (overall less than 6-fold) (Figure 3.3). The highest values in TMeHg outlet-inlet ratios coincided with periods of high oxygen depletion ( $< 1 \text{ mg L}^{-1}$ ) in bottom waters of beaver ponds (Figure 3.3). For all seasons, the old beaver pond had the lowest TMeHg concentration ratios. THg concentrations ratios did not follow the pattern observed for TMeHg (Figure 3.3). Contrary to the two other ponds, the old impoundment showed higher THg concentrations in inlet than in outlet.

Methylation efficiency was estimated as the TMeHg/THg concentration ratio. Methylation efficiency values did not change by more than 20% in the three inlets throughout the sampling period (Figure 3.4). On the other hand, an increase of the TMeHg/THg concentration ratio was observed in the three outlets during the ice-covered period in early March and during summertime (Figure 3.4). The intermediate beaver pond had the highest methylation efficiency during the ice-covered period (80%) while the recent impoundment had the greatest summer value (60%) (Figure 3.4).



**Figure 3.3.** Time-series of outlet/inlet concentration ratios of total methylmercury (TMeHg) and total mercury (THg) of three beaver impoundments (recent: closed circles; intermediate: opened circles; old: closed triangles) from March to October 2007. Dashed vertical bars represent two periods with dissolved oxygen less than  $1 \text{ mg L}^{-1}$  at the base of water column of the three beaver ponds. Short dashed lines represent the neutral ratio 1:1 between outlet and inlet concentrations. Error-bars represent standard deviation of the division of outlet concentrations on inlet concentrations (error propagation).



**Figure 3.4.** Time-series of concentration of total mercury (THg), total dissolved Hg (TDHg), total methylmercury (TMeHg), total dissolved TDMeHg and TMeHg/THg ratio for three (recent, intermediate, old) beaver pond inlets (opened circles) and outlets (closed circles) sampled from March to October 2007. All concentrations are in  $\text{ng Hg L}^{-1}$ . Error-bars represent standard error ( $n=3$ ).

Concentrations of THg and TMeHg in the three inlets did not follow a seasonal pattern and were not significantly different among sites (Table 3.1 and Figure 3.4). However, TMeHg concentrations showed an obvious seasonal trend in all outlets starting with a decline from winter to spring melt, followed by a rise during the summer and ending with a slight decrease starting in late July (Figure 3.4). TMeHg concentrations among outlets were statistically different (Table 3.1); the recent pond had a greater TMeHg peak ( $2.80 \text{ ng L}^{-1}$ ) in summer than the intermediate and old ponds ( $0.87$  and  $0.50 \text{ ng L}^{-1}$ , respectively, Figure 3.4).

THg levels peaked in the recent ( $4.96 \text{ ng L}^{-1}$ ) and in the intermediate ( $2.56 \text{ ng L}^{-1}$ ) pond outlets in late June (Figure 3.4). Exceptionally high concentrations of both TMeHg and THg occurred in early April at the intermediate inlet (TMeHg:  $0.41 \text{ ng L}^{-1}$ ; THg:  $3.31 \text{ ng L}^{-1}$ ) and outlet (TMeHg:  $2.08 \text{ ng L}^{-1}$ ; THg:  $3.96 \text{ ng L}^{-1}$ ). THg concentrations in the old beaver pond outlet showed relatively small variation over the seasons (THg range:  $0.50$ - $1.22 \text{ ng L}^{-1}$ ) (Figure 3.4).

### **3.5.2. Inlet-outlet differences in total dissolved mercury and total dissolved methylmercury**

Total dissolved mercury (TDHg) and total dissolved MeHg (TDMeHg) in inlets and in outlets followed nearly the same seasonal patterns as THg and TMeHg (Figure 3.4). The proportion of TDHg on THg increased significantly from the inlet to outlet for the intermediate and the old impoundments, but not for the recent pond. Average TDHg/THg proportion per beaver pond ranged from 30 to 60% in inlets and from 60 to 70% in outlets.

In outlets, TDMeHg accounted on average for more than 80% of TMeHg (recent:  $74 \pm 13\%$ ; inter:  $84 \pm 14\%$ ; old:  $84 \pm 16\%$ ; mean  $\pm$  standard deviation). Because TDMeHg

was a large part of TMeHg also in inlets (recent:  $52 \pm 29\%$ ; inter:  $58 \pm 34\%$ ; old:  $78 \pm 21\%$ ; mean  $\pm$  standard deviation), the proportion of TDMeHg on TMeHg only increased significantly in the recent pond outlet.

**Table 3.1.** Differences in water chemistry between the inlet (I) and the outlet (O) for the three beaver ponds (recent, intermediate and old) and differences among the three inlets and the three outlets for total mercury (THg), total dissolved mercury (TDHg), total inorganic mercury (TIHg), total dissolved inorganic mercury (TDIHg), total methylmercury (TMeHg), total dissolved methylmercury (TDMeHg), TMeHg/THg ratio, dissolved organic carbon (DOC), sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), chloride ( $\text{Cl}^-$ ), dissolved oxygen ( $\text{O}_2$ ), pH and specific conductivity. (NS: non-significant, \*  $p < 0.05$ ; \*\*  $p < 0.01$ ;  $n=8$ ).

Variable	Recent pond	Inter pond	Old pond	Among Inlets	Among Outlets
THg	I < O**	I < O**	I > O**	NS	$p=0.0012$
TDHg	I < O**	I < O**	NS	$p=0.0149$	$p=0.0011$
TIHg	I < O**	NS	I > O**	NS	$p=0.0042$
TDIHg	I < O*	I < O**	I > O*	$p=0.0116$	$p=0.0040$
TMeHg	I < O**	I < O**	I < O**	NS	$p=0.0147$
TDMeHg	I < O**	I < O**	I < O**	NS	$p=0.0143$
TMeHg/THg	I < O**	I < O**	I < O**	$p=0.0385$	NS
DOC	I < O**	I < O**	I < O**	$p=0.0004$	NS
$\text{SO}_4^{2-}$	I > O**	I > O**	I > O**	$p=0.0007$	$p=0.0005$
$\text{NO}_3^-$	NS	I > O**	I > O**	NS	NS
$\text{Cl}^-$	NS	NS	I > O**	$p<0.0001$	$p=0.0001$
$\text{O}_2$	I > O**	I > O**	I > O**	NS	NS
pH	I > O**	I > O*	NS	$p=0.0289$	NS
Conductivity	NS	I > O**	NS	$p=0.0113$	$p=0.0002$

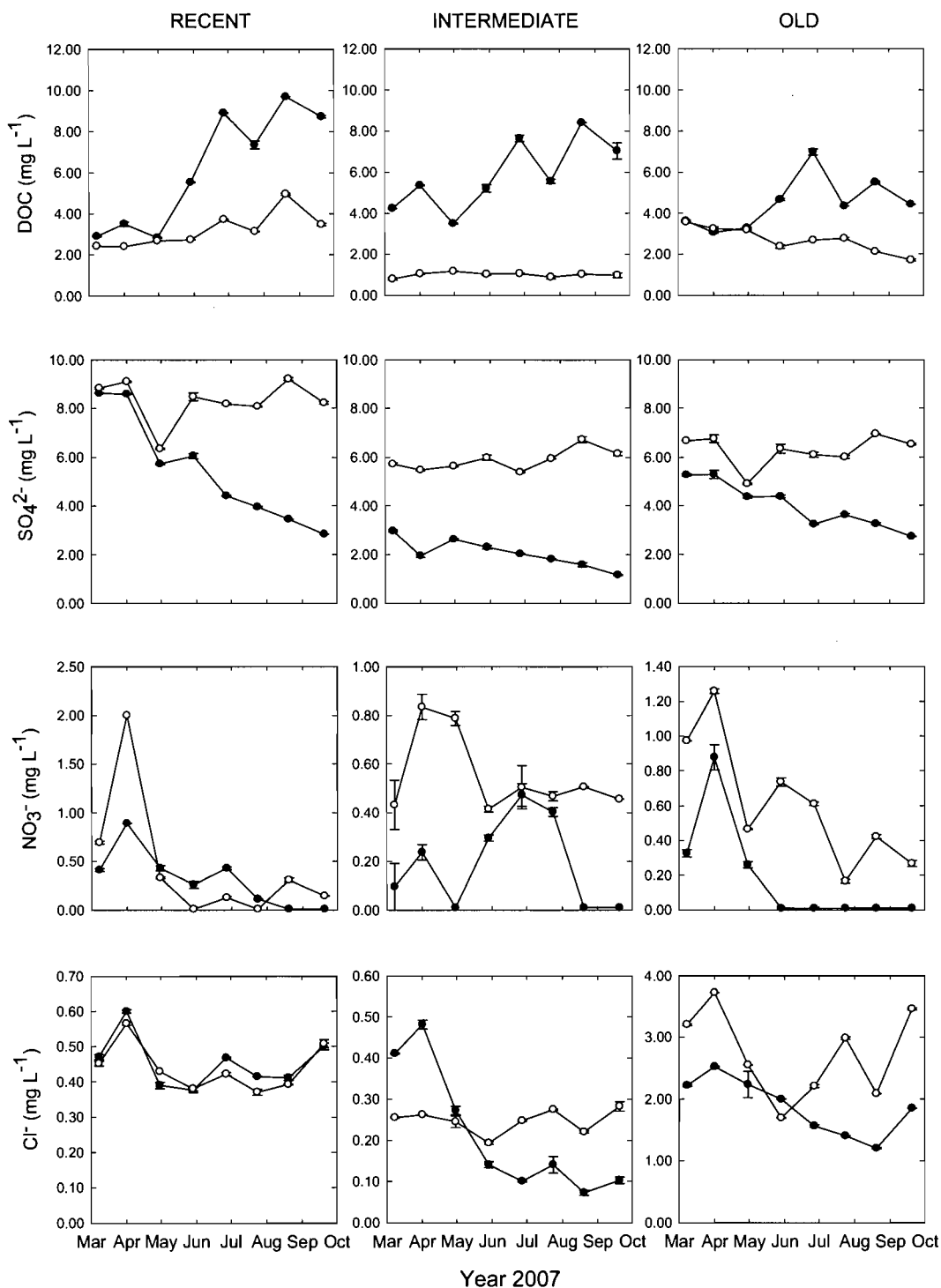
### 3.5.3. Inlet-outlet differences in ancillary variables

Dissolved organic carbon (DOC) concentrations did not show a similar seasonal trend to that of TMeHg or THg; DOC concentrations increased considerably through the sampling period in outlets (Figure 3.5) and were usually greater in outlets than in inlets (Table 3.1). DOC concentrations were between 3 and 8-fold higher in the outlet than in the inlet of the intermediate beaver pond (outlet/inlet concentration ratios). The recent and the old beaver impoundments had lower increase factors ranging from 1.1 to 2.5-fold. Considering all inlets and outlets, DOC was only correlated to THg in the recent beaver pond outlet ( $r_s = 0.76$ ;  $p < 0.05$ ;  $n = 8$ ). Dissolved oxygen concentrations were strongly and negatively correlated to DOC concentrations in the three outlets ( $r_s = -0.88$ ;  $p < 0.01$ ;  $n = 8$ ).

Sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) concentrations in outlets were at all times lower than in inlets (Table 3.1 and Figure 3.5).  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations remained constant in all inlets over the seasons but decreased considerably from winter to fall in outlets. Dissolved oxygen concentrations were positively correlated to  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations in outlets of the intermediate and the old impoundments (intermediate:  $r_s = 0.76$ ; old:  $r_s = 0.69$ ;  $p < 0.05$ ;  $n = 8$ ).

Nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) concentrations were significantly lower in outlets than in inlets for the intermediate and the old impoundments (Table 3.1 and Figure 3.5).  $\text{NO}_3^-$  levels were below the method detection limit for the old beaver pond outlet from late May to October.

Concentrations of chloride ( $\text{Cl}^-$ ) were lower in streams of the recent and the intermediate ponds than for the old one (Figure 3.5). Concentrations were not significantly different between inlets and outlets for the recent and intermediate beaver ponds; however the old impoundment showed higher  $\text{Cl}^-$  concentrations in the inlet than in the outlet (Table 3.1).



**Figure 3.5.** Time-series of concentration of dissolved organic carbon (DOC) in mg C L<sup>-1</sup>, sulfate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) in mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> L<sup>-1</sup>, nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) in mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup> and chloride (Cl<sup>-</sup>) in mg Cl<sup>-</sup> L<sup>-1</sup> for three (recent, intermediate, old) beaver pond inlets (opened circles) and outlets (closed circles) sampled from March to October 2007. Error-bars represent standard error (n=3).

Compared to the three inlets, dissolved oxygen concentrations were significantly lower in outlets (Table 3.1). The recent pond outlet showed negative correlations between dissolved oxygen concentrations and THg ( $r_s = -0.90$ ;  $p < 0.001$ ;  $n = 8$ ), TDHg ( $r_s = -0.98$ ;  $p < 0.0001$ ;  $n = 8$ ), TMeHg ( $r_s = -0.69$ ;  $p < 0.05$ ;  $n = 8$ ), TDMeHg ( $r_s = -0.69$ ;  $p < 0.05$ ;  $n = 8$ ), and TDIHg ( $r_s = -0.95$ ;  $p < 0.001$ ;  $n = 8$ ).

pH and specific conductivity showed some inconsistent inlet-outlet differences among beaver ponds (Table 3.1). pH levels were very similar among inlets and outlets over the seasons (inlet pH range: 6.15-8.04; outlet pH range: 6.23-7.82). However, conductivities were greater in the recent pond ( $\sim 100 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) than in the two others ( $\sim 50$ - $60 \mu\text{S cm}^{-1}$ ).

Average chlorophyll-*a* concentrations in ponds from late June to late September were  $37.1 \pm 12.7$ ,  $14.8 \pm 7.9$ ,  $2.1 \pm 0.6 \mu\text{g L}^{-1}$  (mean  $\pm$  standard deviation;  $n=4$ ) for the recent, the intermediate and the old beaver pond respectively. Chlorophyll-*a* concentrations were stable throughout the summer in the old beaver pond, but peaked in late September at  $24.4 \pm 1.2 \mu\text{g L}^{-1}$  (mean  $\pm$  standard error;  $n=3$ ) in the intermediate and in late August at  $53.0 \pm 3.9 \mu\text{g L}^{-1}$  (mean  $\pm$  standard error;  $n=3$ ) in the recent pond.

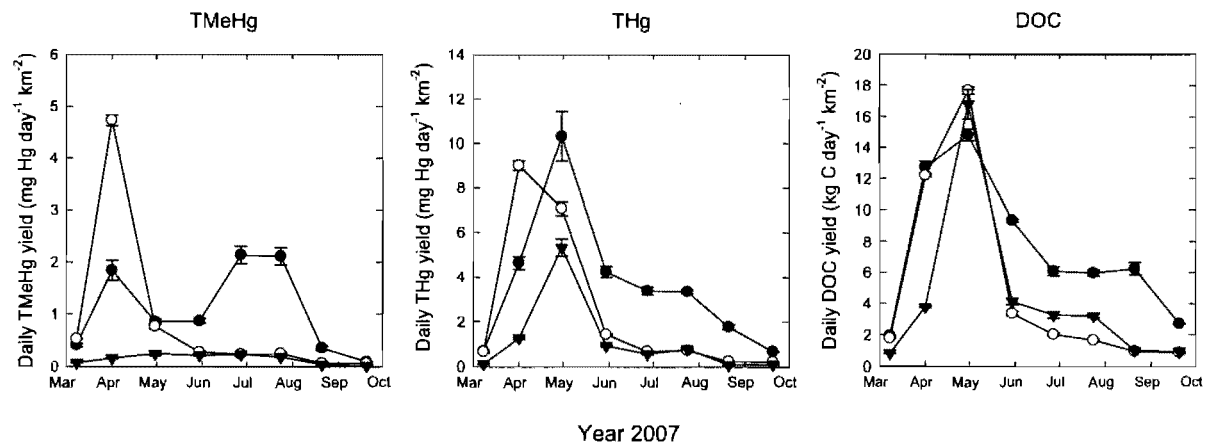
#### **3.5.4. Daily yields of TMeHg, THg and DOC**

Specific TMeHg yields estimated at the outlets did not follow the same pattern as that of THg and DOC (Figure 3.6). Specific THg and DOC yields out of all ponds peaked in late April whereas TMeHg yields were at their maximum in early April or in midsummer (late June and late July). Snowmelt contribution to the sum of yields for the entire sampling period was estimated by dividing the relative yields during snowmelt (early and late April) by the sum of all yields. Accordingly, 51%, 80% and 72% THg and 46%, 74% and 61%

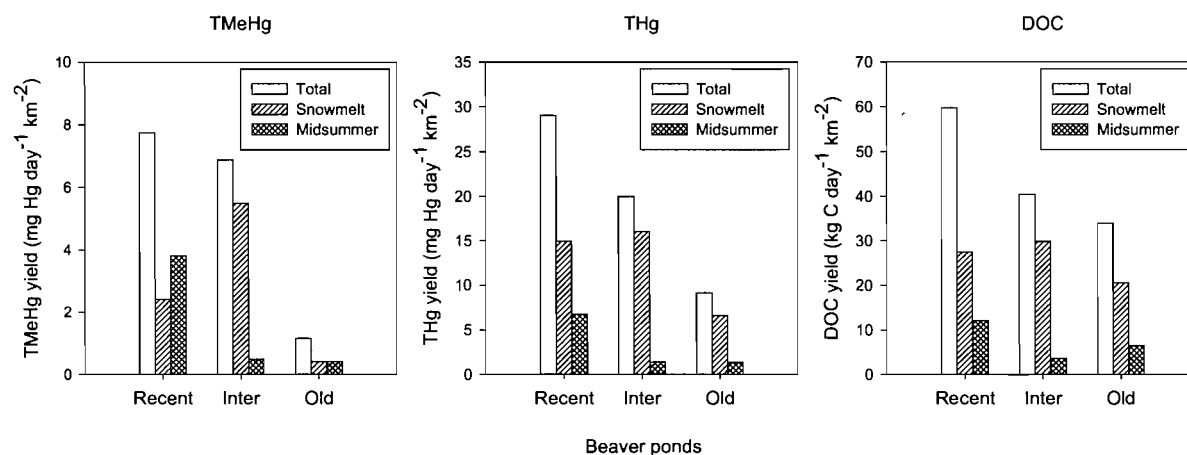


DOC are exported during snowmelt by the recent, the intermediate and the old beaver ponds, respectively (Figure 3.7).

TMeHg yields showed a seasonal variation, with 49% of the TMeHg exported by the recent pond in midsummer (Figure 3.7). In contrast, the intermediate pond exported 80% of its TMeHg during the spring thaw and only 7% during midsummer. TMeHg exports from the old pond were lower and equally distributed between spring thaw (35%) and midsummer (36%) (Figure 3.7).



**Figure 3.6.** Time-series of daily yields of total methylmercury (TMeHg) in  $\text{mg Hg day}^{-1} \text{ km}^{-2}$ , total mercury (THg) in  $\text{mg Hg day}^{-1} \text{ km}^{-2}$  and dissolved organic carbon (DOC) in  $\text{kg C day}^{-1} \text{ km}^{-2}$  for three beaver ponds (recent: closed circles; intermediate: opened circles; old: closed triangles) sampled from March to October 2007. Error-bars represent standard deviation of the division of solutes concentrations by stream flow (error propagation).



**Figure 3.7.** Sum of all daily yields of total methylmercury (TMeHg; mg Hg day<sup>-1</sup> km<sup>-2</sup>), total mercury (THg; mg Hg day<sup>-1</sup> km<sup>-2</sup>) and dissolved organic carbon (DOC; kg C day<sup>-1</sup> km<sup>-2</sup>) exported from three beaver ponds (recent, intermediate and old) between March and October 2007. Contributions of snowmelt (early and late April) and midsummer (late June and late July) to the entire sampled period are shown.

## 3.6. Discussion

### 3.6.1. High methylmercury levels in water draining beaver impoundments

The high MeHg levels (up to 2.8 ng L<sup>-1</sup>) measured in the recent pond during midsummer baseflow conditions were comparable to the highest values reported for 474 streams in northeastern North America (Shanley et al. 2005) and to those reported in experimental reservoirs in Ontario (Canada) (Hall et al. 2005) with MeHg concentrations up to 3.2 ng L<sup>-1</sup>. Based on surveys of TMeHg concentrations in streams and rivers (Balogh et al. 2002; Balogh et al. 2004; Balogh et al. 2005; Balogh et al. 2006), one might expect that high, discrete episodes of summer rainfall could lead to much higher TMeHg concentrations in downstream waters of beaver ponds by flushing a large volume of recently produced TMeHg. However, from a comparison of storm-event and non-event samples across six contrasting watersheds in Wisconsin (wetland, forest, urban and

agricultural land-uses), Babiarz et al. (1998) concluded that TMeHg levels were not statistically responsive to high flow.

Methylation efficiencies in our three outflows were high during both winter (TMeHg/THg range: 53-80%) and summer (TMeHg/THg range: 34-67%). TMeHg/THg ratio levels are usually in the 5-15% range under low flow conditions in streams (Balogh et al. 2004) and in water draining wetlands (St.Louis et al. 1994). More similar to our sites, the amount of THg present as TMeHg peaked at 45% in the FLUDEX upland reservoir outflow midway through the second flooding season, and at 95% in water exiting the ELARP wetland reservoir during the first year of flooding (ON, Canada) (Hall et al. 2005). However, 10 or 20 years after flooding, our aged beaver ponds maintained high methylation efficiencies in outflows in winter and in summer. This long term generation of TMeHg in beaver dams compared to other wetlands may be partly the result of the large woody biomass transferred by beavers in ponds in the course of their food gathering and building activities (dam, hut). The slow bacterial decomposition of this biomass may fuel mercury methylation over many years.

### **3.6.2. Effect of season and pond age on mercury levels**

We observed higher TMeHg outlet/inlet ratio (up to 27-fold) and greater methylation efficiencies in outflows of ice-covered ponds and during midsummer than at any other sampling date. Low dissolved oxygen concentrations measured during those periods in bottom waters may indicate that TMeHg was produced and discharged from areas where anoxic/anaerobic conditions prevailed. Mercury methylation has been shown to be predominant in bottom water and in surface sediments at the oxic/anoxic interface (Ullrich et al. 2001).

Most annual studies on beaver impoundments have reported water chemistry variations mainly during summer (Smith et al. 1991; Cirimo and Driscoll 1993; Driscoll et al. 1998; Margolis et al. 2001) and few observed noticeable effects during the ice-covered period on redox-sensitive species (Devito and Dillon 1993). All previously sampled beaver ponds were quite aged and this might explain why wintertime effects were less pronounced. The old impoundment of this study showed the same THg and TMeHg trends in downstream waters as those observed by Driscoll et al. (1998) in an old beaver pond. Both mature ponds showed very similar maximum TMeHg levels in summer, at  $0.4 \text{ ng L}^{-1}$  in the Adirondack region and at  $0.5 \text{ ng L}^{-1}$  in the Laurentian region. However, our old site exhibited higher methylation efficiencies both in winter (60%) and in midsummer (40%) than did the Adirondack beaver pond (winter: 6-10%; summer: 16%).

The lower pH, dissolved oxygen,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and higher DOC levels measured in outlets compared to inlets throughout the sampling period indicate that biological activity was high in all ponds. Because  $\text{SO}_4^{2-}$  levels were always lower in outlets, we hypothesize that sulfate-reducing bacteria (SRB) could be responsible of the increased TMeHg levels in the three beaver impoundment outlets. SRB may have been more active and abundant in the recent pond where the primary productivity and TMeHg concentrations were highest (Jin et al. 1996; Bank et al. 2007). Enhanced decomposition rates promoted by the flooding of fresh and labile organic matter in the recent pond presumably contributed to higher TMeHg production in this system than in the two others. The shadowing effect of the high density of standing dead trees and the water stained by dissolved organic matter and by the elevated primary productivity may have also reduced photodegradation of TMeHg in the recent beaver pond (Sellers et al. 1996). However, future research concerning the complex and paired interactions between flooding time and TMeHg degradation is required to further evaluate these hypotheses.

### **3.6.3. Beaver pond influence on dissolved mercury**

Beaver ponds contributed to increase the proportion of TDHg and TDMeHg in outlets. Higher standard deviation values for average TDMeHg proportion on TMeHg in inlets than in outlets reflects the influence of beaver ponds in buffering the variability of filtered/unfiltered MeHg partition over seasons. Given the possibly low particulate loading in inlets under baseflow conditions (Lawson and Mason 2001), it is not surprising that the dissolved fraction accounted for the majority of the TMeHg in these streams. Furthermore, the partitioning between particulate and dissolved phases is important for the fate of mercury compounds in water bodies, partly for the removal of mercury by sedimentation and partly for the ingestion of mercury by animals (Meili 1997). The high TDMeHg production rates observed in these ponds suggest an increase in the potential for bioavailable mercury to reach and contaminate downstream aquatic systems.

### **3.6.4. Seasonal influence on TMeHg, THg and DOC yields**

The first snowmelt event led to maximum daily TMeHg yields in the pond outlets, although daily THg and DOC yields were highest during the second and main snowmelt episode. TMeHg was presumably built up in ponds under the ice-cover and flushed during the first snowmelt event. Moreover, the intermediate beaver pond showed a remarkably high TMeHg yield at that time and an intense sulfide odour emanated from the outlet at that moment and in winter from the ice hole in the pond. Low discharge and depletion of dissolved oxygen concentrations under ice-covered conditions may be favourable to the production and accumulation of TMeHg in the water column. Higher midsummer temperatures also led to a rise of TMeHg yields in beaver pond outlets, and particularly for the recent one.

THg and DOC were also presumably built up during winter and flushed from the ponds during the first snowmelt episode. However, elevated THg and DOC yields during the second snowmelt episode suggest that watershed contribution was higher for these variables than for TMeHg. Soil and snow under tree covers might be significant sources of THg and DOC which could be flushed to streams during snowmelt (Poulain et al. 2007; Schuster et al. 2008). Snowmelt seems therefore to control maximum THg and DOC exports, while both spring and summertime drive flushes of TMeHg from beaver ponds.

### **3.7. Conclusion**

Watershed management strategies in northeastern North America, where the number of beaver impoundments is currently increasing, should consider the influence of beaver ponds on downstream water chemistry, especially in ecosystems already exposed to high mercury supply. The fate and bioavailability of the high TMeHg concentrations occurring in beaver pond outlets during baseflow conditions should be further examined since primary producers and primary consumers are critical intermediaries in the movement and biomagnification of mercury from water to upper trophic levels (Hill et al. 1996). Further research should include also both high and low discharge conditions to assess beaver pond influence on downstream mercury chemistry over all seasons and under various meteorological conditions.

### **3.8. Acknowledgments**

This research was supported by NSERC postgraduate scholarship to V.R. and NSERC Discovery grants to M.A. and R.C. We thank Valérie Girard, Ariane Cantin and Simon Legault for support in the field and Dominic Bélanger, Marie-Claude Turmel and Kwélé Bonge-Boma for support in the lab.

### 3.9. References

- Babiarz CL, Hurley JP, Benoit JM, Shafer MM, Andren AW, Webb DA (1998) Seasonal influences on partitioning and transport of total and methylmercury in rivers from contrasting watersheds. *Biogeochemistry* 41:237-257
- Balogh SJ, Huang YB, Offerman HJ, Meyer ML, Johnson DK (2002) Episodes of elevated methylmercury concentrations in prairie streams. *Environmental Science & Technology* 36:1665-1670
- Balogh SJ, Nollet YH, Swain EB (2004) Redox chemistry in Minnesota streams during episodes of increased methylmercury discharge. *Environmental Science & Technology* 38:4921-4927
- Balogh SJ, Nollet YH, Offerman HJ (2005) A comparison of total mercury and methylmercury export from various Minnesota watersheds. *Science of the Total Environment* 340:261-270
- Balogh SJ, Swain EB, Nollet YH (2006) Elevated methylmercury concentrations and loadings during flooding in Minnesota rivers. *Science of the Total Environment* 368:138-148
- Bank MS, Crocker J, Connery B, Amirbahman A (2007) Mercury bioaccumulation in green frog (*Rana clamitans*) and bullfrog (*Rana catesbeiana*) tadpoles from Acadia National Park, Maine, USA. *Environmental Toxicology and Chemistry* 26:118-125
- Bigler W, Butler DR, Dixon RW (2001) Beaver-pond sequence morphology and sedimentation in northwestern Montana. *Physical Geography* 22:531-540
- Bloom N (1989) Determination of Picogram Levels of Methylmercury by Aqueous Phase Ethylation, Followed by Cryogenic Gas-Chromatography with Cold Vapor Atomic Fluorescence Detection. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 46:1131-1140
- Cirno CP, Driscoll CT (1993) Beaver Pond Biogeochemistry - Acid Neutralizing Capacity Generation in a Headwater Wetland. *Wetlands* 13:277-292
- Clarkson TW, Magos L (2006) The toxicology of mercury and its chemical compounds. *Critical Reviews in Toxicology* 36:609-662
- Carignan R, Planas D, Vis C (2000) Planktonic production and respiration in oligotrophic Shield lakes. *Limnology and Oceanography* 45:189-199
- Driscoll CT, Blette V, Yan C, Schofield CL, Munson R, Holsapple J (1995) The Role of Dissolved Organic-Carbon in the Chemistry and Bioavailability of Mercury in Remote Adirondack Lakes. *Water Air and Soil Pollution* 80:499-508

- Driscoll CT, Holsapple J, Schofield CL, Munson R (1998) The chemistry and transport of mercury in a small wetland in the Adirondack region of New York, USA. *Biogeochemistry* 40:137-146
- Grigal D (2002) Inputs and outputs of mercury from terrestrials watersheds: a review. *Environmental Reviews* 10:1-39
- Hall BD, St.Louis VL, Rolfhus KR, Bodaly RA, Beaty KG, Paterson MJ, Cherewyk KA (2005) Impacts of reservoir creation on the biogeochemical cycling of methyl mercury and total mercury in Boreal Upland Forests. *Ecosystems* 8:248-266
- Hammerschmidt CR, Fitzgerald WF (2006) Methylmercury in freshwater fish linked to atmospheric mercury deposition. *Environmental Science & Technology* 40:7764-7770
- Harris RC, Rudd JWM, Amyot M, Babiarz CL, Beaty KG, Blanchfield PJ, Bodaly RA, Branfireun BA, Gilmour CC, Graydon JA, Heyes A, Hintelmann H, Hurley JP, Kelly CA, Krabbenhoft DP, Lindberg SE, Mason RP, Paterson MJ, Podemski CL, Robinson A, Sandilands KA, Southworth GR, St.Louis VL, Tate MT (2007) Whole-ecosystem study shows rapid fish-mercury response to changes in mercury deposition. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 104:16586-16591
- Hill WR, Stewart AJ, Napolitano GE (1996) Mercury speciation and bioaccumulation in lotic primary producers and primary consumers. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 53:812-819
- Horvat M, Liang L, Bloom NS (1993) Comparison of Distillation with Other Current Isolation Methods for the Determination of Methyl Mercury-Compounds in Low-Level Environmental-Samples .2. Water. *Analytica Chimica Acta* 282:153-168
- Jin HY, Lee DH, Zo YG, Kang CS, Kim SJ (1996) Distribution and activity of sulfate-reducing bacteria in Lake Soyang sediments. *Journal of Microbiology* 34:131-136
- Lawson NM, Mason RP (2001) Concentration of mercury, methylmercury, cadmium, lead, arsenic, and selenium in the rain and stream water of two contrasting watersheds in Western Maryland. *Water Research* 35:4039-4052
- Margolis BE, Castro MS, Raesly RL (2001) The impact of beaver impoundments on the water chemistry of two Appalachian streams. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 58:2271-2283
- Meili M (1997) Mercury in lakes and rivers. In: *Metal Ions in Biological Systems*, Vol 34, vol 34, pp 21-51
- Nusch E (1980) Comparison of different methods for chlorophyll and phaeopigment determination. *Archiv Fur Hydrobiologie Ergebnisse der Limnologie (Arch.Hydrobiol.Beih.Ergebn.Limnol.)* 14:14-36



- Parker JL, Bloom NS (2005) Preservation and storage techniques for low-level aqueous mercury speciation. *Science of the Total Environment* 337:253-263
- Poulain AJ, Roy V, Amyot M (2007) Influence of temperate mixed and deciduous tree covers on Hg concentrations and photoredox transformations in snow. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71:2448-2462
- Ray AM, Rebertus AJ, Ray HL (2001) Macrophyte succession in Minnesota beaver ponds. *Canadian Journal of Botany-Revue Canadienne De Botanique* 79:487-499
- Sartory DP, Grobbelaar JU (1984) Extraction of Chlorophyll-a from Fresh-Water Phytoplankton for Spectrophotometric Analysis. *Hydrobiologia* 114:177-187
- Schuster PF, Shanley JB, Marvin-Dipasquale M, Reddy MM, Aiken GR, Roth DA, Taylor HE, Krabbenhoft DP, DeWild JF (2008) Mercury and organic carbon dynamics during runoff episodes from a northeastern USA watershed. *Water Air and Soil Pollution* 187:89-108
- Sellers P, Kelly CA, Rudd JWM, MacHutchon AR (1996) Photodegradation of methylmercury in lakes. *Nature* 380:694-697
- Shanley JB, Kamman NC, Clair TA, Chalmers A (2005) Physical controls on total and methylmercury concentrations in streams and lakes of the northeastern USA. *Ecotoxicology* 14:125-134
- Smith ME, Driscoll CT, Wyskowski BJ, Brooks CM, Cosentini CC (1991) Modification of Stream Ecosystem Structure and Function by Beaver (*Castor-Canadensis*) in the Adirondack Mountains, New-York. *Canadian Journal of Zoology-Revue Canadienne De Zoologie* 69:55-61
- St.Louis VL, Rudd JWM, Kelly CA, Beaty KG, Bloom NS, Flett RJ (1994) Importance of wetlands as sources of methyl mercury to boreal forest ecosystems. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 51:1065-1076
- St.Louis VL, Rudd JWM, Kelly CA, Bodaly RA, Paterson MJ, Beaty KG, Hesslein, RH, Heyes A, Majewski AR (2004) The rise and fall of mercury methylation in an experimental reservoir. *Environmental Science & Technology* 38:1348-1358
- Ullrich SM, Tanton TW, Abdrashitova SA (2001) Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 31:241-293
- Woo MK, Waddington JM (1990) Effects of Beaver Dams on Sub-Arctic Wetland Hydrology. *Arctic* 43:223-230

## **CHAPITRE 4**

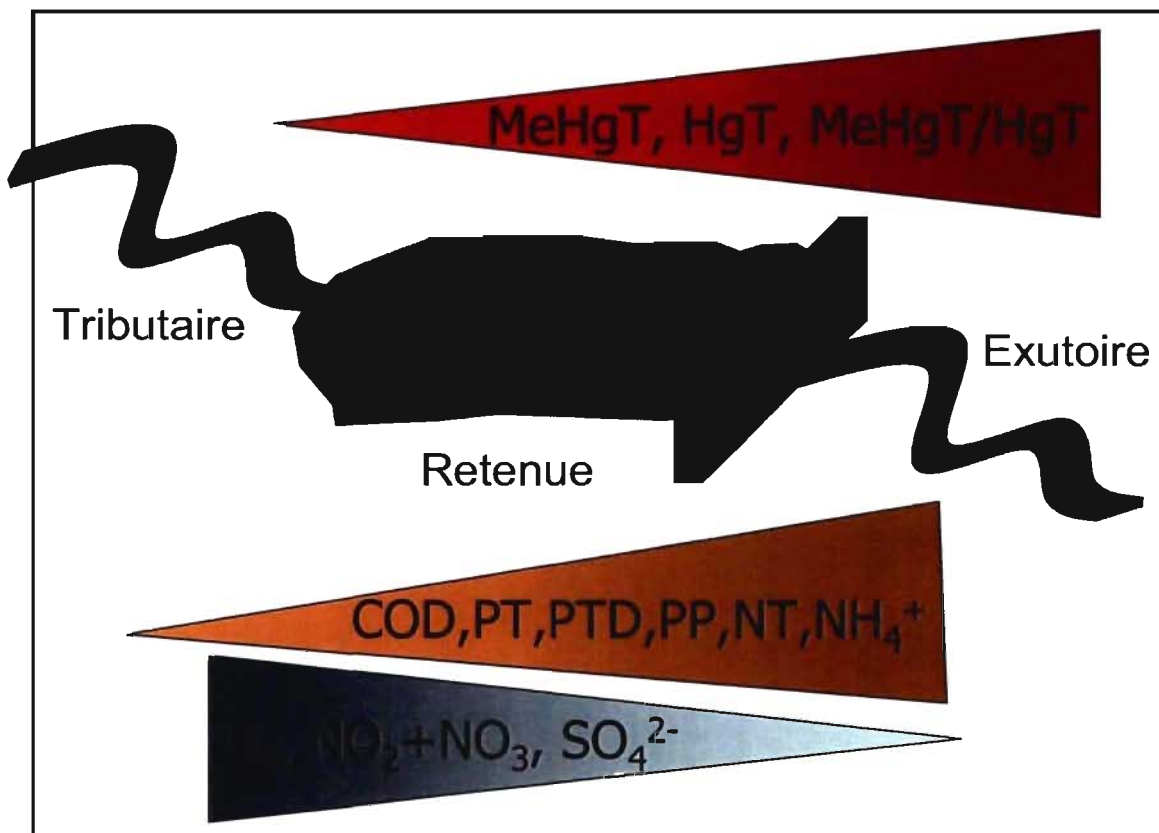
---

CONCLUSION

## 4.1. DISCUSSION GÉNÉRALE

Seule l'étude de Driscoll et al. (1998) rapporte explicitement l'effet d'une retenue de castors sur les concentrations en mercure d'un ruisseau des Adirondacks (NY, É-U). Des études excluant la chimie du mercure existent sur les changements et les variations temporelles de la chimie de l'eau en aval des barrages de castors (Smith et al. 1991; Cirno et Driscoll 1993; Margolis et al. 2001), mais aucune n'évalue l'influence de ces milieux naturels et typiques de l'Amérique du Nord sur un grand nombre de sites. La littérature existante ne fait pas mention également des effets de la composition forestière et de l'âge de la retenue sur la chimie de l'eau. L'étude courante incluant à la fois la variabilité associée à un grand nombre d'étangs de castors et la variabilité saisonnière sur la chimie du mercure et de variables complémentaires est donc unique.

L'échantillonnage effectué au mois d'août 2006 sur 17 retenues de castors dans la région centrale des Laurentides a permis de mettre en évidence que la majorité de celles-ci ont un impact sur la composition chimique de l'eau des ruisseaux en aval (Figure 4.1). Les étangs de castors font augmenter en moyenne les concentrations de MeHgT d'un facteur de 5,8 entre l'amont et l'aval, et ce à une concentration moyenne de 1,2 ng L<sup>-1</sup>. Les fortes teneurs de MeHgT mesurées dans certains exutoires de barrages de castors pourraient être préjudiciables pour les prédateurs piscivores. Toutefois, les teneurs en MeHgT mesurées dans l'eau des ruisseaux sont influencées par la composition forestière environnante et par l'âge de la retenue. D'une part, les retenues situées dans les forêts à prédominance de conifères font augmenter davantage les concentrations en MeHgT que les retenues situées dans les forêts mixtes et d'autre part, la capacité de méthylation du mercure des retenues créées dans les 10 dernières années est beaucoup plus grande que pour les retenues âgées de plus de 10 ans.



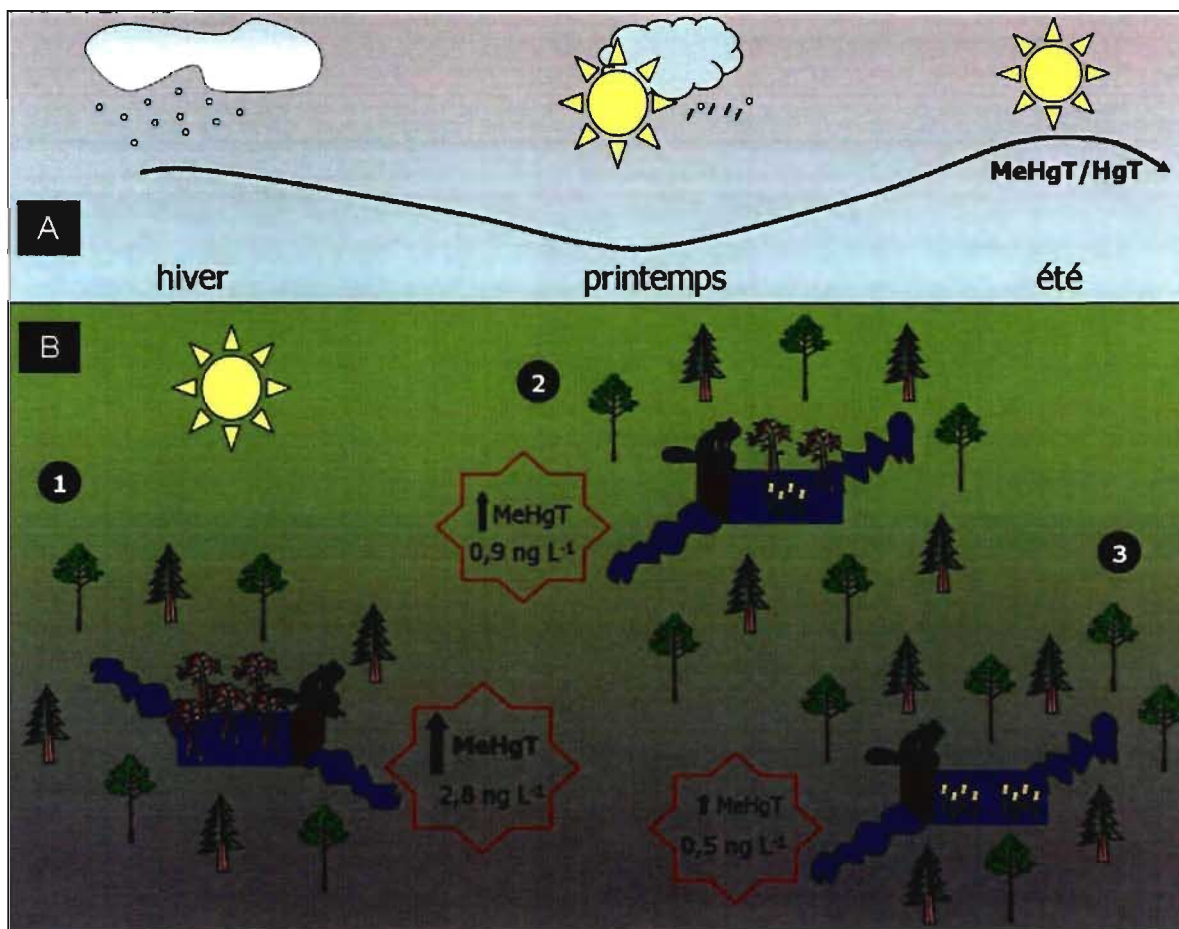
**Figure 4.1.** Synthèse des résultats sur la variation des concentrations de diverses variables chimiques d'amont en aval de 17 retenues de castors échantillonnées au mois d'août 2006 entre la municipalité de Sainte-Anne-des-Lacs et le parc national du Mont-Tremblant (◀ : augmentation; ▶ : diminution).

Le suivi saisonnier de trois retenues de castors entre les mois de mars et octobre 2007 démontre que les concentrations en COD et en MeHgT sont toujours plus élevées aux exutoires des trois retenues alors que les concentrations d'oxygène dissous et de  $\text{SO}_4^{2-}$  sont significativement plus basses dans les exutoires. Toutefois, le HgT ne présente pas de patron homogène pour les trois étangs : la retenue âgée de plus de 20 ans ne fait pas augmenter les concentrations en HgT contrairement à celles plus récentes.

L'efficacité de la méthylation du mercure varie au cours des saisons (Figure 4.2.A) et l'âge de la retenue a un effet sur les concentrations maximales de MeHgT mesurées durant l'été (Figure 4.2.B). L'efficacité de la méthylation du mercure est élevée lorsque les retenues sont recouvertes de glace en hiver et durant l'été, deux moments où l'anoxie peut se développer dans les eaux de fond. Au printemps, l'efficacité de la méthylation du mercure est faible. La retenue âgée de moins de 10 ans fait davantage augmenter les concentrations de MeHg en été que les retenues âgées.

De façon générale, les retenues de castors contribuent à augmenter et à maintenir tout au long de la saison de hautes proportions de HgT et de MeHgT sous leurs formes dissoutes. La fraction dissoute peut parcourir de plus longues distances avant d'atteindre les systèmes aquatiques en aval et augmente le risque d'ingestion du MeHg par les consommateurs primaires (Meili 1997).

La saison a une influence marquée sur les charges exportées de MeHgT, de HgT et de COD. L'apport par l'eau de fonte de HgT et de COD en provenance de la surface du sol du bassin versant et en provenance de la neige dans le cas du HgT explique les fortes charges exportées de ces deux variables au moment le plus fort de la fonte printanière. Par contre, la production *in situ* de MeHgT dans les retenues de castors durant l'hiver et l'été explique les fortes charges journalières de MeHgT exportées au premier épisode de fonte et au milieu de l'été.



**Figure 4.2.** Synthèse de (A) l'influence de la saison sur la capacité de méthylation du mercure entre les mois de mars et octobre 2007 et de (B) l'influence de l'âge sur les concentrations maximales en MeHgT mesurées aux exutoires de trois retenues de castors durant l'été 2007 dans les municipalités de Saint-Sauveur et de Saint-Hippolyte. L'âge des retenues est illustré par la quantité d'arbres inondés debout dans la retenue : (1) jeune; (2) intermédiaire et (3) vieille.

## **4.2. PERSPECTIVES D'ÉTUDES**

Voici quelques perspectives de projets qui pourraient compléter les données manquantes de la présente étude et qui permettraient de mieux comprendre l'influence des retenues de castors sur la chimie de l'eau des ruisseaux et des lacs récepteurs du nord-est de l'Amérique du Nord. Le terme de mercure utilisé ci-après fait référence au mercure total et au méthylmercure.

### **4.2.1. Exportation et flux de mercure vers les lacs récepteurs**

Afin d'évaluer si les lacs en aval des retenues de castors reçoivent des grandes charges de mercure par ces systèmes, une étude devrait mesurer et comparer les flux saisonniers des entrées de mercure (exutoires des retenues de castors et des autres ruisseaux présents sur le bassin versant, dépositions atmosphériques, ruissellement, eaux de fonte, etc.) avec les pertes de mercure (évasion Hg(0), sédimentation). Même s'il est très envisageable que les retenues de castors soient d'importantes sources de mercure pour les lacs en aval, certaines études ont montré que la production *in situ* de mercure dans les hypolimnions anoxiques des lacs peut être plus importante que les apports des systèmes aquatiques en amont tels que les milieux humides (Sellers et al. 2001; Watras et al. 2005).

### **4.2.2. Exportation de phosphore vers les lacs récepteurs**

Les retenues de castors étudiées dans ce projet ont toutes mené à une augmentation des concentrations en phosphore total (PT) dans l'eau des ruisseaux. Plusieurs personnes dans l'ouest du Québec s'inquiètent du lien qui pourrait exister entre l'augmentation des cas de floraison de cyanobactéries et les exportations de phosphore originaires des étangs de castors. Une étude sur plusieurs lacs dont les bassins versants contiennent et ne

contiennent pas de milieux humides créés par les castors devrait être mené afin d'évaluer l'effet de ces écosystèmes aquatiques par rapport à d'autres facteurs environnementaux et anthropiques sur la santé des lacs en aval. La superficie relative de l'étang de castors par rapport à la superficie du bassin versant d'un lac, le temps de séjour de l'eau du lac, la profondeur du lac, l'anoxie des eaux profondes et le nombre de résidents autour du lac sont autant de facteurs qui peuvent réduire ou augmenter les chances que l'étang de castors ait un impact négatif sur la qualité de l'eau du lac. Par ailleurs, l'étude de Crago (2005) a montré que les exportations de phosphore et de carbone organique dissous dans les bassins versants de la région des basses Laurentides (région en périphérie de Saint-Hippolyte) proviennent principalement des milieux ouverts et des étangs de castors et à une plus faible importance des résidences reliées à des installations septiques domestiques ou desservies par un réseau d'égout municipal.

#### **4.2.3. Contamination au mercure des organismes aquatiques**

En haussant les concentrations en MeHg, les retenues de castors pourraient entraîner une augmentation des teneurs en MeHg dans les organismes aquatiques vivant dans les retenues et dans les ruisseaux et les lacs en aval. Il serait ainsi primordial qu'une étude mesure les concentrations en MeHg dans les organismes les plus élevés dans le réseau trophique des retenues et des lacs, et ce pour un grand nombre de sites. Il faudrait néanmoins établir si le MeHg bioaccumulé dans les organismes des lacs est originaire des exportations des retenues de castors ou de l'hypolimnion des lacs.

Les poissons contaminés au mercure dans les retenues de castors pourraient poser un danger pour la faune terrestre (loutre, vison, rat musqué) et aviaire (grand héron, plongeon huard) piscivore qui vient s'y nourrir. D'autre part, les poissons des lacs en aval



des retenues pourraient être susceptibles de contenir des taux de mercure dangereux pour l'homme qui y pêche.

#### **4.2.4. Études spécifiques sur le cycle du mercure**

Puisque ce projet n'a pas démontré l'origine de la production du MeHg dans les retenues, il serait intéressant qu'une étude détermine si ce sont les sédiments et/ou les eaux de fond anoxiques et/ou la grande biomasse de périphyton sur la végétation inondée qui soutiennent la méthylation du mercure. La réponse pourrait dépendre de la saison, de l'âge de la retenue et de plusieurs facteurs environnementaux (potentiel redox, complexes de mercure inorganiques présents, agents complexant (COD, sulfures), pH, etc.).

#### **4.2.5. Changements climatiques**

En considérant que les retenues de castors émettent beaucoup de méthane, l'augmentation des territoires forestiers inondés pourrait avoir une implication sur les bilans des gaz à effets de serre en Amérique du Nord et sur les changements climatiques. L'étude de Naiman et al. (1991) a montré que les étangs de castors pourraient être responsables de 1% de l'augmentation récente des émissions atmosphériques globales de méthane.

D'ailleurs, des auteurs ont émis l'hypothèse que la baisse des castors durant la période de colonisation de la Nouvelle-Angleterre par les Anglais et les Hollandais aurait augmenté la sévérité du « Petit âge glaciaire » en Amérique du Nord en réduisant les émissions de méthane et de dioxyde de carbone en provenance des retenues de castors (Varekamp 2006).

### 4.3. GESTION DES RETENUES DE CASTORS

Les barrages de castors sont des écosystèmes beaucoup plus dynamiques dans le temps que les autres milieux humides tels que les marais et les tourbières, principalement parce qu'ils sont présents sur une très courte échelle de temps relativement aux autres systèmes aquatiques. De plus, les retenues de castors sont soumises aux pressions suivantes :

- Bris de la digue par l'homme ou par des événements de crue ;
- Abandon du site par les castors, assèchement du milieu, puis recolonisation et inondation du site à nouveau ;
- Sénescence d'un barrage de castor vers l'établissement d'une prairie humide, puis d'une forêt.

Le castor est devenu pour certains un ennemi qu'il faut à tout prix éliminer des régions habitées par l'homme. L'importance de surveiller la création des retenues de castors dépend de la localisation de ces plans d'eau dans le bassin versant. Plus un bassin versant est petit, plus l'importance des exportations de nutriments en provenance d'une retenue sera importante par rapport à l'écoulement de surface ou aux perturbations anthropiques, telles que la déforestation et les résidences aux bords des lacs. Avant de démanteler un barrage de castors, il faut s'assurer du réel impact négatif que ce système a sur le lac. Les barrages de castors sont des milieux naturels qui maintiennent une riche biodiversité aquatique dans les environnements forestiers (Wright et al. 2002). Cependant, dans certains cas, l'influence de ces milieux humides peut être très néfaste pour les lacs habités où les sources anthropiques de phosphore s'ajoutent à celles d'origine naturelle. Si le bassin versant d'un lac contient des milieux humides créés par les castors, alors il serait conseillé aux riverains d'être d'autant plus efficaces à minimiser leurs exportations de

phosphore (dévégétalisation des berges, engrais, installations septiques, érosion, milieux ouverts, etc.).

Les riverains ne sont pas tenus par la loi de gérer les plans d'eau et les populations de castors. Les municipalités, les MRC et les Conseils régionaux en environnement (CRE) sont de plus en plus informés des problèmes découlant des activités des castors et connaissent les personnes aptes à gérer les castors. Les barrages de castors régularisent le débit de l'eau et retiennent une grande quantité de sédiments; en démantelant un barrage, les personnes non-qualifiées pourraient aggraver le problème en entraînant un apport considérable de sédiments vers le lac. En somme, puisque cette étude démontre que les territoires inondés par les castors ont une influence sur la chimie de l'eau des ruisseaux des Laurentides en altérant le cycle des nutriments et du mercure, les gestionnaires de territoire devraient surveiller plus attentivement la dynamique de la population des castors dans les Laurentides.

**SOURCES DOCUMENTAIRES**

- Babiarz CL, Hurley JP, Benoit JM, Shafer MM, Andren AW, Webb DA (1998) Seasonal influences on partitioning and transport of total and methylmercury in rivers from contrasting watersheds. *Biogeochemistry* 41:237-257
- Bertolo A, Magnan P (2006) Spatial and environmental correlates of fish community structure in Canadian Shield lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 63:2780-2792
- Bigler W, Butler DR, Dixon RW (2001) Beaver-pond sequence morphology and sedimentation in northwestern Montana. *Physical Geography* 22:531-540
- Bodaly RA, Fudge RJP (1999) Uptake of mercury by fish in an experimental boreal reservoir. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 37:103-109
- Bodaly RA, Beaty, KG, Hendzel LH, Majewski AR, Paterson MJ, Rolffus KR, Penn AE, St.Louis VL, Hall BD, Matthews CID, Cherewyk KA, Mailman M, Hurley JP, Schiff SL, Venkiteswaran JJ (2004) Experimenting with hydroelectric reservoirs. *Environmental Science & Technology* 38:346A-352A
- Branfireun BA, Hilbert D, Roulet NT (1998) Sinks and sources of methylmercury in a boreal catchment. *Biogeochemistry* 41:277-291
- Butler DR, Malanson GP (2005) The geomorphic influences of beaver dams and failures of beaver dams. *Geomorphology* 71:48-60
- Choi SC, Bartha R (1993) Cobalamin-Mediated Mercury Methylation by *Desulfovibrio-Desulfuricans* Ls. *Applied and Environmental Microbiology* 59:290-295
- Cirno CP, Driscoll CT (1993) Beaver Pond Biogeochemistry - Acid Neutralizing Capacity Generation in a Headwater Wetland. *Wetlands* 13:277-292
- Clarkson TW, Magos L (2006) The toxicology of mercury and its chemical compounds. *Critical Reviews in Toxicology* 36:609-662
- Collen P, Gibson RJ (2001) The general ecology of beavers (*Castor* spp.), as related to their influence on stream ecosystems and riparian habitats, and the subsequent effects on fish - a review. *Reviews in Fish Biology and Fisheries* 10:439-461
- Compeau GC, Bartha R (1985) Sulfate-Reducing Bacteria - Principal Methylators of Mercury in Anoxic Estuarine Sediment. *Applied and Environmental Microbiology* 50:498-502
- Correll DL, Jordan TE, Weller DE (2000) Beaver pond biogeochemical effects in the Maryland Coastal Plain. *Biogeochemistry* 49:217-239

- Crago C (2005) Coefficients d'exportation de phosphore, carbone organique dissous et matières en suspension associés à la forêt, aux résidences et aux milieux humides dans les Laurentides. Mémoire de maîtrise, Université de Montréal, Montréal, 160 pages.
- Desrosiers M, Planas D, Mucci A (2006) Total mercury and methylmercury accumulation in periphyton of Boreal Shield Lakes: Influence of watershed physiographic characteristics. *Science of the Total Environment* 355:247-258
- Devito KJ, Dillon PJ, Lazerte BD (1989) Phosphorus and Nitrogen-Retention in 5 Precambrian Shield Wetlands. *Biogeochemistry* 8:185-204
- Devito KJ, Dillon PJ (1993) Importance of Runoff and Winter Anoxia to the P and N Dynamics of a Beaver Pond. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 50:2222-2234
- Driscoll CT, Blette V, Yan C, Schofield CL, Munson R, Holsapple J (1995) The Role of Dissolved Organic-Carbon in the Chemistry and Bioavailability of Mercury in Remote Adirondack Lakes. *Water Air and Soil Pollution* 80:499-508
- Driscoll CT, Holsapple J, Schofield CL, Munson R (1998) The chemistry and transport of mercury in a small wetland in the Adirondack region of New York, USA. *Biogeochemistry* 40:137-146
- Driscoll CT, Han YJ, Chen CY, Evers DC, Lambert KF, Holsen TM, Kamman NC, Munson RK (2007) Mercury contamination in forest and freshwater ecosystems in the Northeastern United States. *Bioscience* 57:17-28
- Fitzgerald WF, Clarkson TW (1991) Mercury and Monomethylmercury - Present and Future Concerns. *Environmental Health Perspectives* 96:159-166
- Fleming EJ, Mack EE, Green PG, Nelson DC (2006) Mercury methylation from unexpected sources: Molybdate-inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium. *Applied and Environmental Microbiology* 72:457-464
- Ford TE, Naiman RJ (1988) Alteration of Carbon Cycling by Beaver - Methane Evasion Rates from Boreal Forest Streams and Rivers. *Canadian Journal of Zoology-Revue Canadienne De Zoologie* 66:529-533
- Fortin C, Laliberté M, Ouzilleau J (2001) Guide d'aménagement et de gestion du territoire utilisé par le castor au Québec. Fondation de la faune du Québec, Ste-Foy, 112 pages.
- Gabriel MC, Williamson DG (2004) Principal biogeochemical factors affecting the speciation and transport of mercury through the terrestrial environment. *Environmental Geochemistry & Health* 26:421-434

- Garcia E, Carignan R (2000) Mercury concentrations in northern pike (*Esox lucius*) from boreal lakes with logged, burned, or undisturbed catchments. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 57:129-135
- Gergel SE, Turner MG, Kratz TK (1999) Dissolved organic carbon as an indicator of the scale of watershed influence on lakes and rivers. *Ecological Applications* 9:1377-1390
- Gilmour CC, Henry EA (1991) Mercury Methylation in Aquatic Systems Affected by Acid Deposition. *Environmental Pollution* 71:131-169
- Grigal D (2002) Inputs and outputs of mercury from terrestrials watersheds: a review. *Environmental Reviews* 10:1-39
- Grigal DF (2003) Mercury sequestration in forests and peatlands: A review. *Journal of Environmental Quality* 32:393-405
- Grondin A, Lucotte M, Mucci A, Fortin B (1995) Mercury and lead profiles and burdens in soils of Quebec (Canada) before and after flooding. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 52:2493-2506
- Gurnell AM (1998) The hydrogeomorphological effects of beaver dam-building activity. *Progress in Physical Geography* 22:167-189
- Hall BD, St.Louis VL, Rolfhus KR, Bodaly RA, Beaty KG, Paterson MJ, Cherewyk KA (2005) Impacts of reservoir creation on the biogeochemical cycling of methyl mercury and total mercury in Boreal Upland Forests. *Ecosystems* 8:248-266
- Hammerschmidt CR, Fitzgerald WF (2006) Methylmercury in freshwater fish linked to atmospheric mercury deposition. *Environmental Science & Technology* 40:7764-7770
- Harris RC, Rudd JWM, Amyot M, Babiarz CL, Beaty KG, Blanchfield PJ, Bodaly RA, Branfireun BA, Gilmour CC, Graydon JA, Heyes A, Hintelmann H, Hurley JP, Kelly CA, Krabbenhoft DP, Lindberg SE, Mason RP, Paterson MJ, Podemski CL, Robinson A, Sandilands KA, Southworth GR, St.Louis VL, Tate MT (2007) Whole-ecosystem study shows rapid fish-mercury response to changes in mercury deposition. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 104:16586-16591
- Jones CG, Lawton JH, Shachak M (1994) Organisms as Ecosystem Engineers. *Oikos* 69:373-386
- Kelly CA, Rudd JWM, Holoka MH (2003) Effect of pH on mercury uptake by an aquatic bacterium: Implications for Hg cycling. *Environmental Science & Technology* 37:2941-2946

- Kerin EJ, Gilmour CC, Roden E, Suzuki MT, Coates JD, Mason RP (2006) Mercury methylation by dissimilatory iron-reducing bacteria. *Applied and Environmental Microbiology* 72:7919-7921
- Lafond R, Pilon C, Leblanc Y (2003) Bilan du plan d'inventaire aérien des colonies de castors au Québec (1989-1994). Société de la faune et des parcs du Québec. Direction du développement de la faune, Québec, 89 pages.
- Lucotte M, Mucci A, Hillaire-Marcel C, Pichet P, Grondin A (1995) Anthropogenic Mercury Enrichment in Remote Lakes of Northern Quebec (Canada). *Water Air and Soil Pollution* 80:467-476
- Malley DF, Stewart AR, Hall BD (1996) Uptake of methyl mercury by the floater mussel, *Pyganodon grandis* (Bivalvia, Unionidae), caged in a flooded wetland. *Environmental Toxicology and Chemistry* 15:928-936
- Margolis BE, Castro MS, Raesly RL (2001) The impact of beaver impoundments on the water chemistry of two Appalachian streams. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 58:2271-2283
- Marvin-DiPasquale M, Agee J, McGowan C, Oremland RS, Thomas M, Krabbenhoft D, Gilmour CC (2000) Methyl-mercury degradation pathways: A comparison among three mercury-impacted ecosystems. *Environmental Science & Technology* 34:4908-4916
- Meili M (1991) The Coupling of Mercury and Organic-Matter in the Biogeochemical Cycle - Towards a Mechanistic Model for the Boreal Forest Zone. *Water Air and Soil Pollution* 56:333-347
- Meili M (1997) Mercury in lakes and rivers. In: *Metal Ions in Biological Systems*, Vol 34, vol 34, pp 21-51
- Mierle G, Ingram R (1991) The Role of Humic Substances in the Mobilization of Mercury from Watersheds. *Water Air and Soil Pollution* 56:349-357
- Miskimmin BM, Rudd JWM, Kelly CA (1992) Influence of Dissolved Organic-Carbon, pH, and Microbial Respiration Rates on Mercury Methylation and Demethylation in Lake Water. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 49:17-22
- Morel FMM, Kraepiel AML, Amyot M (1998) The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annual Review of Ecology and Systematics* 29:543-566
- Naiman RJ, Melillo JM (1984) Nitrogen Budget of a Subarctic Stream Altered by Beaver (*Castor-Canadensis*). *Oecologia* 62:150-155
- Naiman RJ, Melillo JM, Hobbie JE (1986) Ecosystem Alteration of Boreal Forest Streams by Beaver (*Castor-Canadensis*). *Ecology* 67:1254-1269

- Naiman RJ, Manning T, Johnston CA (1991) Beaver Population Fluctuations and Tropospheric Methane Emissions in Boreal Wetlands. *Biogeochemistry* 12:1-15
- Paterson MJ, Rudd JWM, St Louis VL (1998) Increases in total and methylmercury in zooplankton following flooding of a peatland reservoir. *Environmental Science & Technology* 32:3868-3874
- Pollock MM, Naiman RJ, Erickson HE, Johnston CA, Pastor J, Pinay G (1995) *Beaver as Engineers: Influences on Biotic and Abiotic Characteristics of Drainage Basins*. Chapman and Hall, New York
- Poulain AJ, Roy V, Amyot M (2007) Influence of temperate mixed and deciduous tree covers on Hg concentrations and photoredox transformations in snow. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71:2448-2462
- Ravichandran M (2004) Interactions between mercury and dissolved organic matter - a review. *Chemosphere* 55:319-331
- Ray AM, Rebertus AJ, Ray HL (2001) Macrophyte succession in Minnesota beaver ponds. *Canadian Journal of Botany-Revue Canadienne De Botanique* 79:487-499
- Rudd JWM (1995) Sources of Methyl Mercury to Fresh-Water Ecosystems - a Review. *Water Air and Soil Pollution* 80:697-713
- Sellers P, Kelly CA, Rudd JWM, MacHutchon AR (1996) Photodegradation of methylmercury in lakes. *Nature* 380:694-697
- Sellers P, Kelly CA, Rudd JWM (2001) Fluxes of methylmercury to the water column of a drainage lake: The relative importance of internal and external sources. *Limnology & Oceanography* 46:623-631
- Siciliano SD, O'Driscoll NJ, Tordon R, Hill J, Beauchamp S, Lean DRS (2005) Abiotic production of methylmercury by solar radiation. *Environmental Science & Technology* 39:1071-1077
- Smith ME, Driscoll CT, Wyskowski BJ, Brooks CM, Cosentini CC (1991) Modification of Stream Ecosystem Structure and Function by Beaver (*Castor-Canadensis*) in the Adirondack Mountains, New-York. *Canadian Journal of Zoology-Revue Canadienne De Zoologie* 69:55-61
- St.Louis VL, Rudd JWM, Kelly CA, Beaty KG, Bloom NS, Flett RJ (1994) Importance of wetlands as sources of methyl mercury to boreal forest ecosystems. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 51:1065-1076
- St.Louis VL, Rudd JWM, Kelly CA, Hall BD, Rolffhus KR, Scott KJ, Lindberg SE, Dong W (2001) Importance of the forest canopy to fluxes of methyl mercury and total mercury to boreal ecosystems. *Environmental Science & Technology* 35:3089-3098



- St.Louis VL, Rudd JWM, Kelly CA, Bodaly RA, Paterson MJ, Beaty KG, Hesslein, RH, Heyes A, Majewski AR (2004) The rise and fall of mercury methylation in an experimental reservoir. *Environmental Science & Technology* 38:1348-1358
- Tambourgi, Philippe (2005) Le castor. Document réalisé par la Fédération des Trappeurs Gestionnaires du Québec, en collaboration avec la Fondation de la faune du Québec, 8 pages.
- Ullrich SM, Tanton TW, Abdrashitova SA (2001) Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 31:241-293
- Vannote RL, Minshall GW, Cummins KW, Sedell JR, Cushing CE (1980) River Continuum Concept. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 37:130-137
- Varekamp JC (2006) Historic Fur Trade and Climate Change. *Eos Trans. AGU* 87:593
- Watras CJ, Morrison KA, Host JS, Bloom NS (1995) Concentration of Mercury Species in Relationship to Other Site-Specific Factors in the Surface Waters of Northern Wisconsin Lakes. *Limnology and Oceanography* 40:556-565
- Watras CJ, Morrison KA, Kent A, Price N, Regnell O, Eckley C, Hintelmann H, Hubacher T (2005) Sources of methylmercury to a wetland-dominated lake in northern Wisconsin. *Environmental Science & Technology* 39:4747-4758
- Weber JH (1993) Review of Possible Paths for Abiotic Methylation of Mercury(II) in the Aquatic Environment. *Chemosphere* 26:2063-2077
- Wiener JG, Krabbenhoft, David P., Heinz, Gary H., Scheuhammer, Anton M. (2003) Ecotoxicology of Mercury. In: Press C (ed) *Handbook of Ecotoxicology*, 2nd edn. Lewis Publishers, pp 409-463
- Woo MK, Waddington JM (1990) Effects of Beaver Dams on Sub-Arctic Wetland Hydrology. *Arctic* 43:223-230
- Wright JP, Jones CG, Flecker AS (2002) An ecosystem engineer, the beaver, increases species richness at the landscape scale. *Oecologia* 132:96-101
- Xenopoulos MA, Lodge DM, Fretwell J, Kreps TA, Bridgham SD, Grossman E Jackson CJ (2003) Regional comparisons of watershed determinants of dissolved organic carbon in temperate lakes from the Upper Great Lakes region and selected regions globally. *Limnology & Oceanography* 48:2321-2334
- Xun L, Campbell NER, Rudd JWM (1987) Measurements of Specific Rates of Net Methyl Mercury Production in the Water Column and Surface Sediments of Acidified and Circumneutral Lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 44:750-757