

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

LES BIOMARQUEURS MOLÉCULAIRES ET LES APPORTS AQUATIQUES DE
MERCURE AU LAC ST-PIERRE PAR LES RIVIÈRES YAMASKA, ST-FRANÇOIS ET
LE FLEUVE ST-LAURENT: BILAN DES APPORTS ET IMPACT DE L'ÉROSION DES
TERRES AGRICOLES

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

PAR

SÉBASTIEN CARON

MAI 2007

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, merci Marc. Merci pour ta patience et ton soutien indéfectible durant toutes ces années. Même dans les moments les plus sombres de cette grande et belle aventure qu'aura été ma maîtrise, tu as toujours cru en moi et as toujours su trouver les mots pour m'encourager à me rendre jusqu'au bout de mes idées et à ne jamais lâcher. Merci pour les bons conseils et le bon vin lors de nos réunions d'équipe!

Évidemment, ce mémoire n'aurait jamais vu le jour sans l'incroyable travail d'une équipe de recherche hors pair. Un merci tout spécial à Sophie Tran et Isabelle Rheault pour toutes ces heures passées au laboratoire à traiter mes échantillons, à réparer le CG/MS ou à vérifier les fuites du lyophilisateur !!. Merci à Steve Garceau pour ton aide sur le terrain, à tous les mois pendant deux ans...même l'hiver à -30°C sur le Lac St-Pierre! Merci à Jean Carreau pour être Jean Carreau! Bien que l'on n'ait pas beaucoup travaillé ensemble, j'ai particulièrement apprécié ta présence et ton efficacité. Merci à Serge Paquet pour les calculs statistiques et pour m'avoir talonné sans relâche durant cette dernière année! Merci à Roman Teisserenc et Stéphane Petit pour votre aide, votre écoute et vos conseils durant toutes ces années. On va prendre un dernier café ?

En terminant, je m'en voudrais de passer sous silence le support moral de ma conjointe, Julie, de ma famille, mes amis et tous ceux qui m'ont encouragé à continuer. Tout au long de ma rédaction, votre support m'a été des plus précieux. Un dernier mot pour ma fille, Maude, avec qui j'ai tapé les dernières lignes de ce mémoire sur mes genoux : papa s'en vient jouer maintenant... !!

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES	v
LISTE DES TABLEAUX	vii
RÉSUMÉ	viii
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
RÉFÉRENCES	4

CHAPITRE I

1.1 INTRODUCTION	6
1.2 STUDY AREA AND METHODS	7
1.2.1 Study area	7
1.2.2 Sampling Sites	8
1.2.3 Sampling and analyses	10
1.2.3.1 Sediments	10
1.2.3.2 Water Column	11
1.3 RESULTS.....	11
1.3.1 Sediment profiles.....	11
1.3.2 Water borne mercury and methylmercury.....	14
1.3.3 Fluxes of water borne mercury and methylmercury into Lake St. Pierre.....	18
1.3.4 Dissolved nutrients	18
1.4 DISCUSSION.....	22
1.4.1 Dissolved total mercury and methylmercury concentration and monthly variations	22
1.4.2 Spm-bound total hg and methylmercury concentrations and monthly variations	23
1.4.3 Budget of water borne mercury inputs to Lake St. Pierre	24
1.4.4 Mercury in sediments	24
1.5 CONCLUSION	26
1.6 REFERENCES	27

CHAPITRE II

2.1 INTRODUCTION.....	I
2.2 SITES À L'ÉTUDE ET MÉTHODES.....	I
2.2.1 Sites à l'étude.....	i
2.2.2 Description pédologique et couvertures végétales.....	i
2.2.3 Sites et méthodes d'échantillonnage.....	i
2.2.4 Analyses chimiques.....	i
2.2.5 Analyses statistiques.....	i
2.3 RÉSULTATS.....	I
2.3.1 Biomarqueurs dans les sols.....	i
2.3.1.1 Rapport S/V.....	i
2.3.1.2 Rapport C/V.....	i
2.3.2 Relation entre la composition moléculaire de la matière organique terrigène de la matière en suspension et des sols.....	i
2.3.3 Relation entre les apports de mercure et les apports de lambda.....	i
2.4 DISCUSSION.....	I
2.4.1 Les biomarqueurs de la lignine dans les sols.....	i
2.4.2 Sources des apports de matière organique terrigène dans le Lac St-Pierre.....	i
2.4.3 Source des apports aquatiques de Hg dans le Lac St-Pierre.....	i
2.5 CONCLUSION.....	I
2.6 RÉFÉRENCES.....	I
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	60
ANNEXE I.....	62

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Sampling locations.....	9
Figure 1.2	Total Hg, MeHg and %C sedimentary profiles.	13
Figure 1.3	Dissolved Hg and MeHg concentrations, particulate bound Hg and MeHg concentrations, SPM loadings and water discharge in the Yamaska River (3a-b), St. François River (3c-d) and St. Lawrence River (3e-f) near their confluence into Lake St. Pierre. Full lines (—) represent THg and MeHg, dashed lines (---) represent discharge or SPM concentration.	15
Figure 1.4	SPM-bound MeHg concentrations vs. SPM concentrations for the Yamaska River from April 2002 to April 2004 and the St. François River from April 2003 to April 2004. Data from the algal bloom event in June 2002 on the Yamaska River (MeHg=0.9ng/L) was not included in the linear regression at that site.....	17
Figure 2.1	Localisation des sites d'échantillonnage.....	39
Figure 2.2	Rapport S/V dans les sols agricoles et forestiers échantillonnés sur le bassin-versant des rivières St-François et Yamaska. Pour les sols agricoles : « horizon de surface » = 0 à 15cm ; « horizon profond » = >15cm. Pour les sols forestiers : : « horizon de surface » = horizon organique ; « horizon profond » = horizon inorganique.	42
Figure 2.3	Rapport C/V dans les sols agricoles et forestiers échantillonnés sur le bassin versant des rivières St-François et Yamaska. Pour les sols agricoles : « horizon de surface » = 0 à 15cm ; « horizon profond » = >15cm. Pour les sols forestiers : : « horizon de surface » = horizon organique ; « horizon profond » = horizon inorganique.	43

Figure 2.4	Relation entre les rapports S/V et C/V dans les sols, la matière en suspension et une plante de maïs du bassin-versant de la rivière St-François.....	45
Figure 2.5	Relation entre les rapports S/V et C/V dans les sols, la matière en suspension et une plante de maïs du bassin-versant de la rivière Yamaska.	46
Figure 2.6	Relation entre les rapports S/V et C/V dans les sols et une plante de maïs du bassin-versant des rivières St-François et Yamaska et la matière en suspension dans la masse d'eau nord du fleuve St-Laurent.	47
Figure 2.7	Relation entre les rapports S/V et C/V dans les sols et une plante de maïs du bassin-versant des rivières St-François et Yamaska et la matière en suspension dans la masse d'eau sud du fleuve St-Laurent.	48
Figure 2.8	Relation entre les apports de Hg associé à la matière en suspension (g/mois) et les apports de lambda (λ) (g/mois) dans les rivières Yamaska et St-François à proximité de leur embouchure et dans le fleuve St-Laurent en amont du Lake St. Pierre (août 2002 à avril 2004).	50

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Hg fluxes estimated from Hg concentrations, water inflows and SPM concentrations. All values are expressed in g/month. Dashed lines mean no sampling.	20
Tableau 1.2 Approximate fluxes of THg, SPM-bound MeHg and dissolved nutrients ($\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ and P_{total}) to Lake St. Pierre, from the Yamaska, St. François and St. Lawrence rivers. Results were calculated from the data obtained during our monthly sampling between April 2003 and April 2004, except for P_{total} (calculated from the data given by <i>Environnement Québec</i> (MENV, 2004)). Numbers marked with (*) in table 1.2 are minimum estimates since only partial data are available for April and May 2003 and there was no sampling done on the St. Lawrence River in January and February 2004. Also, no P_{total} data was available for the winter months at these sampling locations.	21
Tableau 2 1 Localisation des échantillons de sol et leur couverture végétale.	37

RÉSUMÉ

La présente recherche s'inscrit dans une vaste étude interdisciplinaire menée dans la région du Lac St-Pierre sous l'initiative COMERN, un réseau pancanadien ayant pour objectif principal d'améliorer la compréhension générale du cycle biogéochimique du mercure (Hg) dans les écosystèmes et de l'exposition au Hg dans les communautés consommatrices de poissons. Les objectifs de cette étude se présentent en deux volets. Dans un premier temps, les flux d'entrée de Hg mesurés mensuellement au Lac St-Pierre, entre avril 2003 et avril 2004, montrent des variations temporelles importantes. Les apports atteignent un maximum au printemps ainsi qu'en hiver. Bien que les concentrations de Hg soient généralement faibles, les forts débits, lors d'épisodes de précipitations, font en sorte d'apporter des quantités significatives de Hg vers le Lac St-Pierre. Entre avril 2003 et 2004, les rivières Yamaska et St-François ont apporté respectivement 17,6 kg et 6,2 kg de Hg (sous la forme particulaire et dissoute) au Lac St-Pierre. Quant au fleuve St-Laurent, sa charge de Hg, en amont du Lac St-Pierre était de 259 kg. En parallèle, une étude de la dynamique de la matière organique terrigène, par l'analyse des composés organiques à l'échelle moléculaire (biomarqueurs ligneux), en relation avec les apports de Hg au Lac St-Pierre, a été effectuée dans le but de retracer les sources du Hg présent dans le milieu aquatique. Un des indicateurs utilisés, lambda (λ), représente la somme des syringiles (S), vanillyles (V) et cynamiles (C) pour 100 mg de carbone organique. Également, l'abondance relative de S, V et C dans la M.O. terrigène a permis d'utiliser les rapports S/V et C/V afin de différencier les sols agricoles des sols forestiers en plus de différencier l'horizon organique de l'horizon inorganique à l'intérieur d'un même sol. Pour les deux tributaires du Lac St-Pierre, une forte corrélation entre les apports de Hg associé à la matière en suspension et les apports de λ provenant des terres agricoles a été identifiée (Yamaska : $r^2=0,86$; St-François : $r^2=0,95$). Pour le fleuve St-Laurent, une forte corrélation a aussi été identifiée dans le cas de la masse d'eau nord ($r^2=0,76$). Dans le cas de la masse d'eau sud, la relation est plus faible ($r^2=0,47$). Cette étude a permis de mettre en évidence l'importance de l'érosion des terres agricoles en tant que vecteur pour le transport de Hg vers le Lac St-Pierre. Les résultats de cette étude ont une importance significative pour la prise de décision en ce qui concerne la gestion des terres agricoles, en regard de la protection des sols contre l'érosion.

Mots clés : Lac St-Pierre, mercure, apports, biomarqueurs, érosion.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Bien que présent à l'état naturel dans l'environnement, le mercure (Hg) est également issu de sources anthropiques. Au cours du dernier siècle, les activités humaines, telles que la fusion de métaux, l'exploitation minière, l'incinération de déchets solides, la production de pâtes et papiers, le raffinage du pétrole ainsi que la production d'énergie à partir de combustibles fossiles, ont contribué à tripler les concentrations de mercure (Hg) dans l'atmosphère (Mason *et al.*, 1995 ; Fitzgerald *et al.*, 1998, Pacyna *et al.*, 2006). En 2003, les pays membres du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) ont conclu une entente pour réduire les émissions atmosphériques de Hg provenant de la combustion du charbon et de l'incinération. Ils reconnaissent ainsi que les données concernant les effets nocifs du Hg, à l'échelle mondiale sont suffisantes pour justifier une action internationale ayant pour but de réduire les risques pour la santé humaine et l'environnement (PNUE, 2003).

C'est dans ce contexte que le Collaborative Mercury Research Network (COMERN), une initiative pancanadienne, a vu le jour en 2001 grâce au support financier du Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG). Basé à l'Université du Québec à Montréal, le COMERN a pour objectif principal d'améliorer la compréhension générale du comportement du Hg dans les écosystèmes et de l'exposition au Hg dans les communautés consommatrices de poissons. Le COMERN vise notamment à identifier les causes de l'augmentation de la contamination en Hg et ses impacts sur l'environnement et la santé des communautés consommatrices de poissons.

La mission du COMERN consiste à intégrer les efforts de recherches au Canada, par une approche écosystémique et des études de cas, pour en arriver à une meilleure compréhension, à l'échelle des écosystèmes, des processus qui contrôlent les échanges et l'accumulation du mercure dans la région nord du continent américain (COMERN, 2005).

Une des études de cas menées par le COMERN concerne le fleuve St-Laurent, et plus particulièrement le Lac St-Pierre. L'objectif principal de cette étude de cas est la

compréhension de la dynamique du Hg, de son entrée dans le système aquatique jusqu'à ses effets possibles sur la santé des communautés riveraines consommatrices de poissons locaux. Cette étude, qui inclut les dimensions de la santé humaine et de l'éducation relative à l'environnement, vise aussi à informer les communautés riveraines et à leur fournir des connaissances de pointe sur l'écosystème du Lac Saint-Pierre, dans le but de leur permettre de participer activement à la gestion de leur environnement.

La présente recherche s'inscrit dans cette vaste étude interdisciplinaire menée dans la région du Lac St-Pierre. Le terrain d'étude du projet de recherche est centré autour de la Baie Saint-François, une baie marécageuse de 16,5 km² située sur la rive sud du lac Saint-Pierre. Cette baie reçoit les eaux des rivières Yamaska et Saint-François, deux tributaires majeurs drainant une région hautement agricole ainsi que des villes telles que Drummondville, Saint-Hyacinthe et Sherbrooke. La baie St-François est aussi influencée à l'occasion par des eaux provenant du fleuve St-Laurent.

Une grande partie des apports de matière en suspension au Lac Saint-Pierre provient des tributaires de la rive sud, tout particulièrement des rivières Yamaska et Saint-François (Frenette et al., 1989).

Les objectifs de cette recherche sont :

1. Établir un bilan des apports aquatiques de Hg du bassin-versant au Lac St-Pierre, provenant des rivières Yamaska et Saint-François et du fleuve Saint-Laurent. Le bilan des apports sera établi sur une base mensuelle pendant une période de deux (2) ans, puis sera intégré sur une base annuelle;
2. Réaliser une caractérisation géochimique des sédiments de la Baie Saint-François, des rivières Yamaska et Saint-François (près de leur embouchure) et du fleuve Saint-Laurent (en amont des îles de Sorel) afin d'établir l'historique de la sédimentation du Hg dans la région;

3. Identifier les sources de la matière organique terrigène présente dans la matière en suspension des rivières St-François et Yamaska et le fleuve St-Laurent par l'utilisation des composés organiques à l'échelle moléculaire (biomarqueurs de la lignine) afin de retracer les sources du Hg présent dans l'écosystème aquatique du Lac St-Pierre.

4. Évaluer, dans le contexte de l'étude écosystémique menée par le COMERN, les implications de ces observations pour la contamination possible du Lac Saint-Pierre.

Ce mémoire est présenté sous la forme de deux chapitres rédigés sous forme d'article scientifique en vue de publication dans les revues *Water, air and soil pollution* et *The science of the total environment*. Le premier chapitre s'intitule *Regional and seasonal inputs of mercury into Lac St-Pierre (St. Lawrence River), a major commercial and sports fisheries in Canada*, et traite principalement des deux premiers objectifs. Le deuxième chapitre, *L'érosion des terres agricoles comme mécanisme de transport du mercure terrigène vers les milieux aquatiques : une approche par les biomarqueurs moléculaires*, est centrée sur l'approche par les biomarqueurs de la lignine et fait le lien entre le transport de matière organique provenant du bassin-versant et les apports de Hg au Lac St-Pierre. Ce chapitre couvre plus particulièrement les deux derniers objectifs.

RÉFÉRENCES

- COMERN. 2005. *Collaborative Mercury Research Network*. En ligne. <http://www.unites.uqam.ca/comern/indexfr.html>. Consulté le 20/1/2007.
- Fitzgerald, W.F., Engstrom, D.R., Mason, R.P., Nater, E.A.. 1998. «The case for atmospheric mercury contamination in remote areas». *Environmental science & technology*, vol. 32, no. 1, p. 1-7.
- Frenette, M., Barbeau, C., Verrette, J.L. 1989. «Aspects quantitatifs, dynamiques et qualitatifs des sédiments du Saint-Laurent». Hydrotech Inc. 185 p.
- Mason, R.P., Morel, F.M.M., Hemond, H.F. 1995. «The role of microorganisms in elemental mercury formation in natural waters». *Water air & soil pollution*, vol. 80, no. 1-4, p. 775-787.
- Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., Steenhuisen, F., Wilson, S. 2006. «Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000». *Atmospheric environment*, vol. 40 (22), p. 4048-4063.
- Programme des Nations Unies pour l'Environnement. 2003. *Action on chemicals pollution and support for Africa agreed at end of global environment ministers meeting*. En ligne. <http://www.unep.org/Documents/Default.asp?DocumentID=277&ArticleID=3211>. Consulté le 3/2/1915.

CHAPITRE I

Regional and seasonal inputs of mercury into Lake St. Pierre (St. Lawrence River), a major commercial and sports fisheries in Canada.

Chapitre devant être soumis pour publication dans Water, Air and Soil Pollution.

Caron, S¹. and Lucotte, M.¹

¹**COMERN, GÉOTOP, , C.P. 8888, succ. Centre-Ville, H3C 3P8 Montréal,
Québec, Canada**

1.1 INTRODUCTION

The measured increase of atmospheric mercury (Hg) deposition over the last century (Mason *et al.*, 1994; Wiener *et al.*, 2003) and rising number of fish consumption advisories related to elevated Hg concentrations (Mergler *et al.*, 2007; Scheuhammer *et al.*, 2007) have resulted in a rising number of studies dealing with Hg biogeochemistry over the last decade (Lucotte *et al.*, 1995; Mason *et al.*, 1997; Meili, 1997; Munthe *et al.*, 2007; Lindberg *et al.*, 2007)). This is particularly so for river systems (Benoit *et al.*, 1998, Lawson *et al.*, 2001; Skyllberg *et al.*, 2003; Balcolm *et al.*, 2004), where fewer studies have been performed so far. Several studies have shown that Hg loadings to fresh water ecosystems and their further dispersion are closely related to the hydrologic regime of rivers (Bishop *et al.*, 1995; Balogh *et al.*, 1998; Lawson *et al.*, 2001; Shanley *et al.*, 2002) and therefore to the seasonal weathering inputs of dissolved and particulate matter taking place in the watershed (Hurley *et al.*, 1995; Balogh *et al.*, 1997, 1998). This is particularly true for rivers draining extensively cultivated watersheds where vast artificial drainage networks increase soil erosion and particulate matter loading (Hurley *et al.*, 1995; Balogh *et al.*, 2003).

The St. Lawrence River, in southern Quebec, drains over 20 000 km² of cultivated lands. It is an important site for sport and commercial fishery industries in southern Quebec, especially in the Lake St. Pierre region, which hosts the largest freshwater fishery industry in Canada. Being the last enlargement of the St. Lawrence River before its estuary, Lake St. Pierre is surrounded by extensive wetlands and receives the water of the St-Lawrence River and four (4) major tributaries draining extensively cultivated watersheds. Indeed, local heavy industries have made significant efforts in the past to reduce significantly their wastewater. Yet, the heritage of more than a hundred years of pollution is still present in the sediment. Moreover, the St.Lawrence River's watershed includes the Great Lakes region, an important distant source for several contaminants.

As with changes in flow regime, the absence or presence of wetlands in a watershed plays an important role on loadings and bioavailability of Hg into freshwater ecosystems (Rudd, 1995; Branfireun *et al.*, 1996). St.Louis *et al.* (1994, 1996), and Kelly *et al.* (1997) concluded that wetlands in boreal ecosystems are important sites of methylmercury (MeHg) production. The

shallow waters and anoxic conditions of wetlands promote the proliferation of sulphate reducing bacteria, the principal methylator of inorganic Hg in freshwater sediment (Gilmour *et al.*, 1992). Contrarily to boreal lakes, hardly any studies have considered riparian wetlands on the loading and bioavailability of Hg in rivers.

A substantial part of the diet of Lac St Pierre local community is composed of fish from the lake, potentially exposing the population to Hg. A recent study showed that some individuals eating fish from Lake St. Pierre surpassed the tolerable daily intake of Hg of 0.47 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}$ (Abdelouahab, 2006) even though mercury fish concentrations in Lake St. Pierre are relatively low when compared to other fish populations in northern Québec lakes (Simoneau *et al.*, 2004). Yet, few long-term studies of aquatic Hg loadings from rivers to lakes are available, which makes it difficult to fully understand the impact of changes in flow regime of rivers on Hg levels in lakes and aquatic life, and the possible impact on the health of riverine communities.

The study reported here is part of a broad interdisciplinary research conducted at the Lac St Pierre under the Collaborative mercury research network (COMERN) initiative (Amyot *et al.*, Submitted). It focuses on the variation of aquatic Hg inputs and its bioavailability into Lake St. Pierre by (1) estimating the seasonal aquatic Hg inputs from the St-Lawrence River and two major tributaries; (2) reconstructing, by the analysis of sediment cores, the historic inputs of Hg into Lake St. Pierre and one of its major wetland (Bay St. François) and evaluating the contribution of local heavy industries to Hg loadings ; and (3) evaluating, in the broader context of the COMERN study, the implications of these findings on the Hg cycling and Hg bioavailability in Lake St. Pierre.

1.2 STUDY AREA AND METHODS

1.2.1 STUDY AREA

The present study was carried out in the St. Lawrence River Lowlands (Québec, Canada), in the Lake St. Pierre area (46° 08'N, 072°39'W). The geology of the St. Lawrence lowlands is

composed of Quaternary glacial and marine deposits resting on a sequence of Ordovician sandstones and shale clays enclosed to the north and south by the Canadian Shield and the Appalachian orogenic belt (Landry and Mercier, 1992). The vast majority of soils in the region are podzols although local influences such as drainage, climate or vegetation can lead to the formation of peat soils and clayey podzols (Laplante and Choinière, 1954).

Lake St. Pierre rarely exceeds 2.7 m. in depth except in the St. Lawrence Seaway, an artificial channel dug into the course of the river for commercial navigation purposes, where the maximum depth can reach 20 m. Lake St. Pierre is a very rich and dynamic yet fragile ecosystem. Enclosed in the middle of a highly agricultural region, it is classified as a *Biosphere Reserve* by UNESCO and a *Ramsar* wetland of international importance. It supports a diversified fauna and flora in its numerous wetlands surrounding the lake. Lake St. Pierre has also the largest floodplain of Québec. At springtime, water level can rise two to three meters to flood wetlands and agriculture lands up to 2 km inland (Pednault, 1997).

1.2.2 SAMPLING SITES

In order to estimate the seasonal aquatic inputs of Hg into Lake St. Pierre, three major entry points for Hg (St. Lawrence River, Yamaska and St. François rivers) were selected for a monitoring program of the water column (Figure 1.1). The sampling program lasted two years (from April 2002 to April 2004) and sampling was done on a monthly basis when possible. . For the St- Lawrence River, the results presented here are mean Hg concentrations calculated from samples taken in the north and south water masses of the river. They comprise the waters coming from the Ottawa River and the waters coming from the Great Lakes.

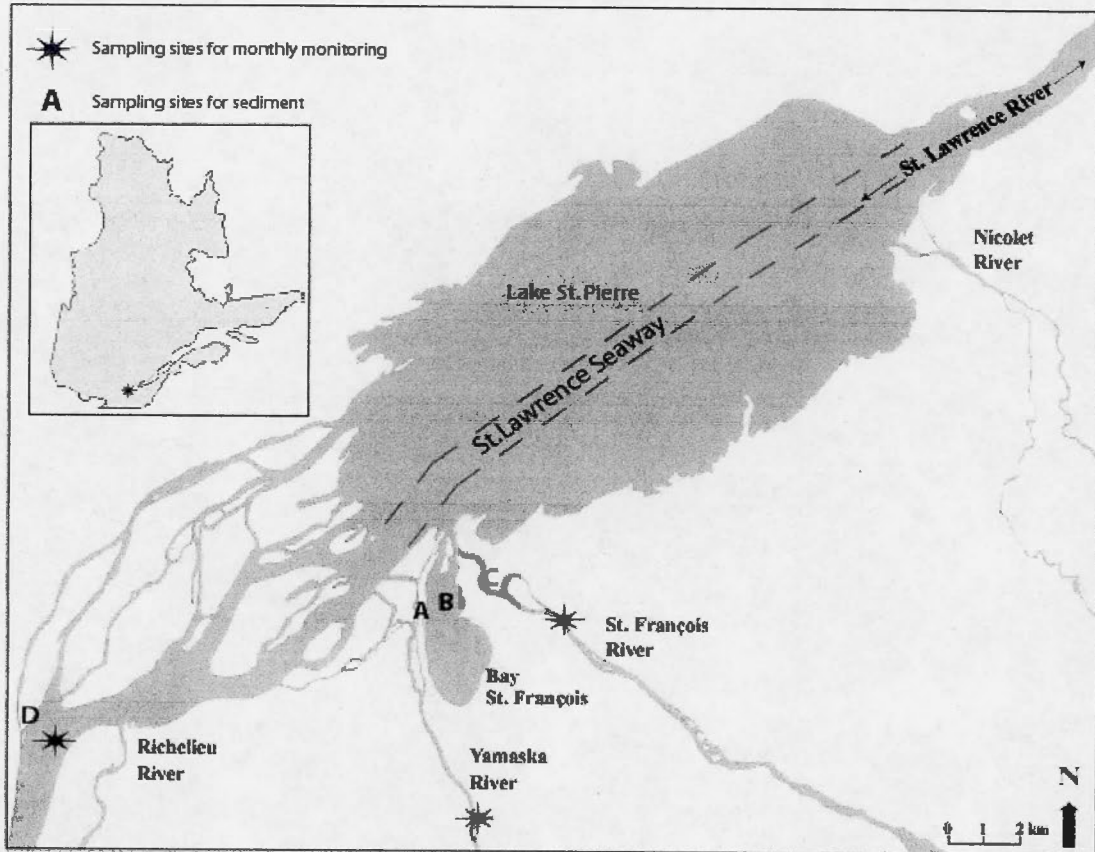


Figure 1.1 Sampling locations.

Sediment were sampled at four locations in order to determine total Hg (THg) and MeHg concentrations in the top centimetres and to evaluate the historic inputs of Hg into Bay St. François (Figure 1). Sites A (Yamaska River) and C (St. François River) were selected for the heavy suspended particulate matter (SPM) load of the rivers, their intensive agriculture watershed (>15 000 km² of cultivated soils) and their proximity to large wetlands, like the Bay St. François (16 km²), located at the confluence of the selected rivers. Site B (Bay St. François) is representative of the Bay St. François wetland and site D (St. Lawrence River) is located at the south-west end of the Berthier-Sorel Islands, a sector of Lake St. Pierre where over two dozens islands form a multi-channelled delta known for permanently accumulating sediments where coarser particles are deposited upstream and finer particles downstream (Loiselle *et al.*, 1997, Carignan *et al.*, 2000).

1.2.3 SAMPLING AND ANALYSES

1.2.3.1 Sediments

Sediment samples were collected using a pneumatic Mackereth type corer. The technique consists in inserting a 1.5m long Plexiglas tube (diameter 10 cm) in the sediment using compressed air. This corer offers the advantage of producing very few perturbations at the water-sediment interface. Sediments were then sub-sampled every centimetre with a Teflon® spatula and stored in a freezer until analyses. Analysis for Hg and MeHg concentrations were made by cold vapour atomic fluorescence spectrometry detection (CVA-FS) following the protocol developed by Bloom and Fitzgerald (1988) and adapted by Pichet *et al.* (1999). Briefly, a combination of acid HNO₃ (16N) : HCl (6N) (10 mL:1 mL) is added to approximately 250 mg of freeze dried, grounded sediment and then heated to 120°C for 6 hours. The remaining solution is brought back to a volume of 30mL with NANOpure® water and analysed by atomic fluorescence. The carbon content of sediment, expressed as percentage of carbon (%C) was determined with a Carlo Erba elementary analyser (NA-1500).

1.2.3.2 Water Column

Dissolved THg and MeHg concentrations were determined on water samples filtered on 0.45 μ m Gelman® filters (GN-6) mounted on a manual peristaltic pump. Samples were transferred in 500mL Teflon® bottles and stored in a freezer until analysis. Water for determination of SPM-bound Hg was sampled in one or two 50L Nalgene® carboys, using an electric pump equipped with a 210 μ m filter followed by a 64 μ m filter. The pre-filtered water was then treated by ultra-filtration using a Pellicon filter system by Millipore® with a Durapore membrane of 0.45 μ m. This treatment concentrates 50 to 100 L of water into a volume of 1L. The ultra-filtered water was then transferred in four 250mL Nalgene® bottles and stored in a freezer until analysis. A detailed description of the Hg and nutrients sampling and analysis procedures is described by Rheault (2000).

Water samples for dissolved nutrients analysis were filtered with the same apparatus used for Hg and MeHg analysis but transferred in borosilicate vials. Samples were kept in a refrigerator and analyzed within 24 hours. Samples were analyzed for dissolved organic carbon (DOC), (NO₂⁻+NO₃⁻) and NO₂⁻. Nitrous oxide concentration was determined using a Bran+Luebbe autoanalyser Traacs® 800. All samples were analysed at GÉOTOP-UQÀM-McGILL (2002-2004) except nitrous oxides samples from December 2003 to March 2004, where samples were sent to *St. Lawrence Centre (Environment Canada)* the day following sampling. Total dissolved phosphate data presented in this paper were provided by *Environnement Québec (MENV, 2004)*.

1.3 RESULTS

1.3.1 SEDIMENT PROFILES

All sediment cores were characterised as over 40% of sand (> 250 μ m) with occasional clayey beds. Fine particles (silts and fine sands) only dominated at site D. Sediment at site B showed a large proportion of organic matter debris throughout the entire core (roots and rhizomes). At two of the four sampling sites, the marine clays deposited by the Champlain Sea were reached at around 35 cm depth (sites A and C). THg concentrations in surface sediment (0 to

5cm) ranged between 4 and 150 ng/g (Figure 2). Deeper in the sediment, the maximum THg concentration (THg = 388ng/g) was reached at site D (Islands of Berthier-Sorel). Mean THg concentration at that site was 180 ng/g \pm 67 ng/g, which is significantly higher than sediment sampled at the three other sampling sites, where THg concentrations were all below 100 ng/g. THg concentrations in surface sediment are consistent with results found in previous studies in this region (Paul and Laliberté, 1989; Langlois and Sloterdijk, 1989 and Hardy *et al.*, 1991). MeHg concentrations in surface sediment ranged between 0.1 and 3.8 ng/g, accounting generally for 0.3 to 4.5% of total Hg. MeHg concentrations were maximum in the Islands of Berthier-Sorel.

None of the four sediment cores show classical sedimentary profile with an anthropogenic Hg enrichment near surface (Rada *et al.*, 1989; Lucotte *et al.*, 1995; Wiener *et al.*, 2003, Landers *et al.*, 1998; Pirrone *et al.*, 1998). Moreover, Hg profiles coupled with grain size profiles (Caron, 2007) suggest that recent sediments in the Bay St. François area (sites A and B) and in the Islands of Berthier-Sorel (site D) are continuously reworked, at least where sediments were sampled.

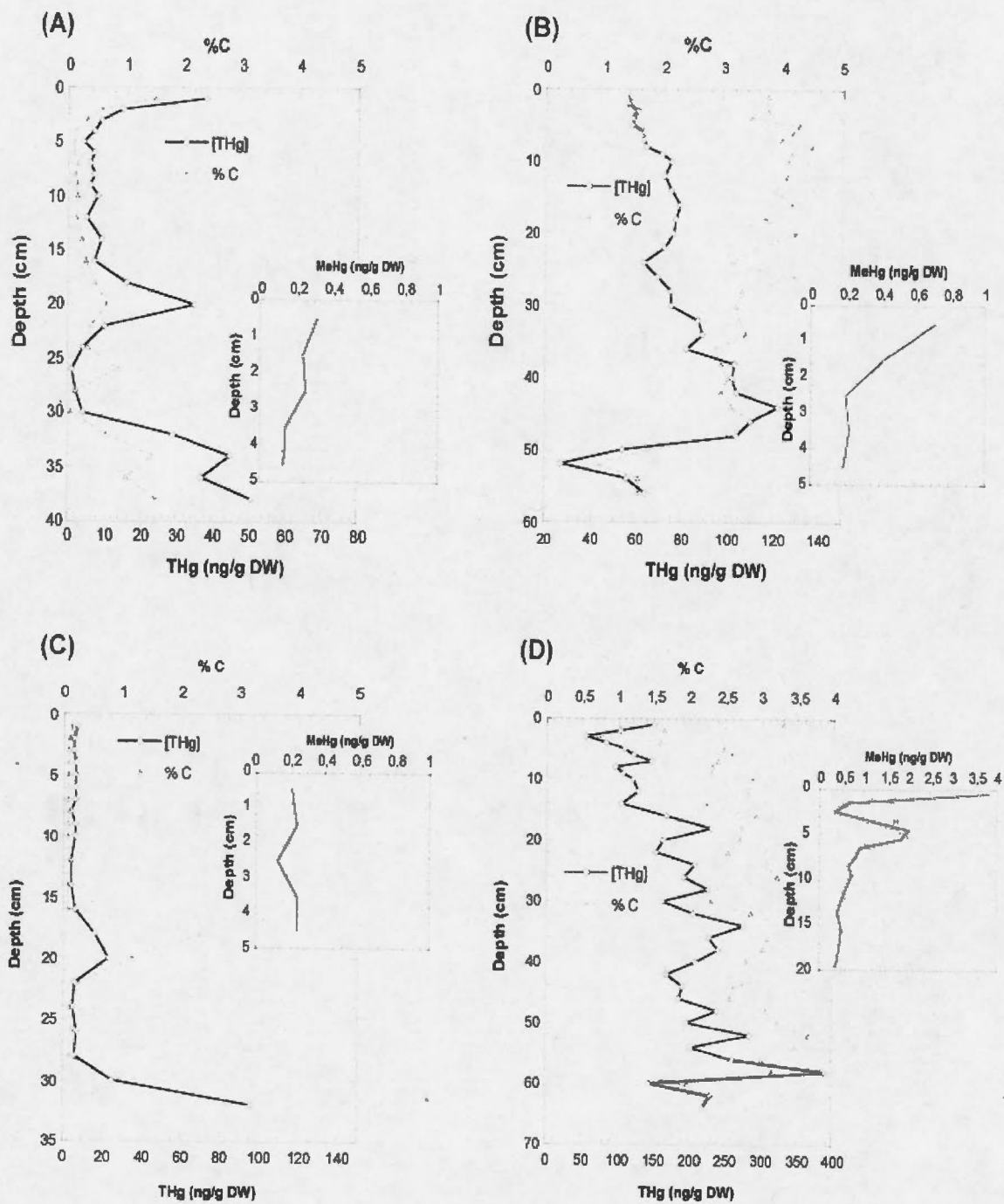


Figure 1.2 Total Hg, MeHg and %C sedimentary profiles.

1.3.2 WATER BORNE MERCURY AND METHYLMERCURY

The waters of the Yamaska, St. François and St. Lawrence rivers can be considered to have low Hg concentrations when compared to other North American rivers draining cultivated watersheds (Balogh *et al.*, 1997, 2003; Kimberly *et al.*, 2005) (Figure 1.3). During the two years sampling period, dissolved THg concentrations did not exceed 2.78 ng/L and averaged 1.14 ng/L with significant monthly variations occurring during the spring or fall months, with some exceptions such as August 2003 and winter 2004. THg concentrations in the St. Lawrence River were similar to those reported by Cossa *et al.* in 1998. In general, dissolved THg concentrations were always higher at the Yamaska and St. François rivers sampling sites (average concentration: 1.50 ng/L) and monthly variations were also greater. In the St. Lawrence River, dissolved THg concentrations were generally comprised between 0.50 and 1.00 ng/L during all sampling period except in May 2003, where concentrations were below our detection limit, and during the rainy winter months of 2004 with a maximum concentration of 1.80 ng/L.

SPM-bound THg represented, on average 40% of total Hg present in the water column and exhibited concentrations ranging from 0.03 ng/L to 14.55 ng/L, with an average for all sampling sites of 1.16 ng/L (Figure 1.3). As for dissolved Hg, SPM-bound Hg concentrations in the Yamaska and St. François rivers were frequently higher than in the St. Lawrence River. Average SPM-bound Hg concentration was 1.47 ng/L in the Lake St. Pierre tributaries and 0.60 ng/L in the St. Lawrence River. Monthly variations are also more pronounced in tributaries, especially in the Yamaska River (summer and fall 2002, spring 2004). No significant correlation between SPM-bound THg concentration and SPM concentration was observed at any site.

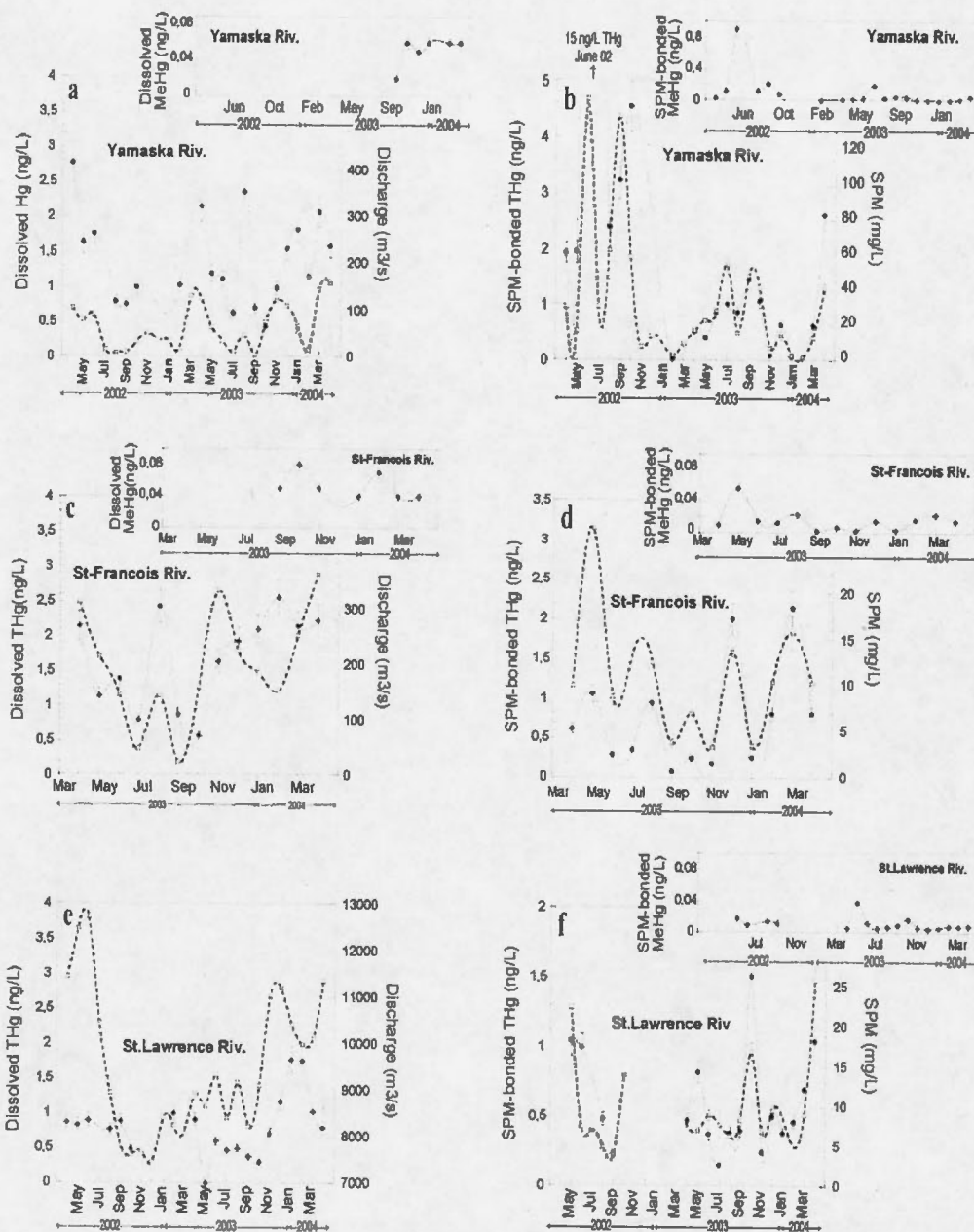


Figure 1.3 Dissolved Hg and MeHg concentrations, particulate bound Hg and MeHg concentrations, SPM loadings and water discharge in the Yamaska River (3a-b), St. François River (3c-d) and St. Lawrence River (3e-f) near their confluence into Lake St. Pierre. Full lines (—) represent THg and MeHg, dashed lines (---) represent discharge or SPM concentration.

MeHg concentrations were generally below 0.1 ng/L at all stations (Figure 1.3). The maximum dissolved MeHg concentration observed is 0.08 ng/L and occurred at the St. François River station (October 2003). No significant correlation has been observed between dissolved THg and dissolved MeHg concentrations. However, data for dissolved MeHg concentrations are only available for the Yamaska and St. François rivers and only covering the period from fall 2003 to spring 2004. SPM-bound MeHg concentrations were higher during summer-time algal bloom events in the Yamaska River (June 2002 and July 2003) respectively reaching 0.9 and 0.12 ng/L. Unlike SPM-bound THg and SPM, we found a strong correlation between SPM-bound MeHg concentrations and SPM concentrations. Yet, this relationship was only observed in the Yamaska and St. François rivers (Figure 1.4).

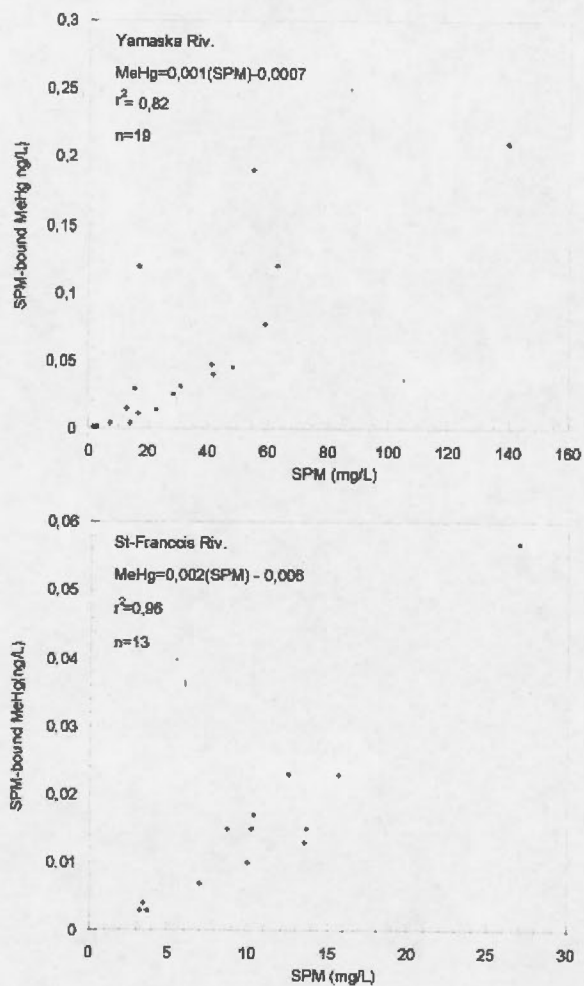


Figure 1.4 SPM-bound MeHg concentrations vs. SPM concentrations for the Yamaska River from April 2002 to April 2004 and the St. François River from April 2003 to April 2004. Data from the algal bloom event in June 2002 on the Yamaska River ($\text{MeHg} = 0.9 \text{ ng/L}$) was not included in the linear regression at that site.

1.3.3 FLUXES OF WATER BORNE MERCURY AND METHYLMERCURY INTO LAKE ST. PIERRE

THg and MeHg loads to Lac St Pierre delivered by the Yamaska and St. François rivers were highly variable, quickly responding to variable climatic conditions. To approximate the inflows of THg and MeHg into Lake St. Pierre brought by the Yamaska, the St. François and the St. Lawrence rivers, we used the data collected from April 2003 to April 2004 (Table 1.1). Since only a limited data set was available for the period before April 2003, it was not possible to calculate inflows for that period of time. The entering THg and MeHg loads in Lake St. Pierre are given as the product of monthly collected concentrations and monthly mean river discharges. Months where no sampling was made have not been considered to calculate the yearly fluxes, which possibly leads to an underestimation.

This approximation considers that the data collected monthly for THg, MeHg and SPM, was representative of the whole month. Monthly discharges were calculated from daily discharge measurements made by *Environnement Québec*, for the Yamaska River (hydrometric station #30345) and St. François River (hydrometric station #30208). In the case of the St-Lawrence River, monthly discharges are calculated from the data contained in the monthly *Cornwall Report*, from April 2003 to April 2004, and provided *Environnement Canada*.

From April 2003 to 2004, the St. François and Yamaska rivers transported respectively 6.2 kg and 17.6 kg of THg (particular and dissolved Hg), while the St. Lawrence River delivered over 259 kg of THg into Lake St. Pierre.

1.3.4 DISSOLVED NUTRIENTS

Nutrients concentrations in the St. François Bay wetland, coming mostly from the Yamaska and rivers were frequently above water quality criteria established for the preservation of aquatic life (MENVIQ, 2001) (Table 1.2). During the sampling period, mean concentrations of $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ in the St. François Bay wetland were 1.4 ± 1.0 mg/L and 1.9 ± 1.3 mg/L in the Yamaska River. The St. François and St. Lawrence rivers showed lower concentrations with

respective means of 0.5 ± 0.2 mg/L and 0.3 ± 0.1 mg/L. In the wetland itself, total dissolved phosphorus concentration was also relatively elevated with a mean concentration of 0.1 ± 0.1 mg/L. Nutrient concentrations exhibited significant monthly variations that could be attributed to changes in the flow regime of the rivers due to precipitation events and the spread of manure by farmers between the months of April to October.

Similarly to THg and MeHg, loads of dissolved $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ and total dissolved phosphorus were calculated from the monthly sampling and discharge measurements (Table 1.2). Despite its lower discharge, the Yamaska River carried a large load of nitrates, nitrites and phosphorus. The algal bloom that occurred in June 2002 and July 2003, and only observed at the Yamaska River, was a direct consequence of this high nutrient load. Unlike its Hg loading, the St. François River feeds fewer nutrients to Lake St. Pierre even though its discharge is over twice as high as the Yamaska River. One reason for this difference resides in the different relative coverage of cultivated lands on the two watersheds. The Yamaska River watershed has over 3800 farms crowded on less than 5000 km² compared to the St. François River watershed where 3100 farms are distributed on more than 10 000 km².

Table 1.1 Hg fluxes estimated from Hg concentrations, water inflows and SPM concentrations. All values are expressed in g/month. Dashed lines mean no sampling.

Month	Yamaska Riv.		St-François Riv.		St.Lawrence Riv.			
	dissolved g/month	SPM-bound g/month	dissolved g/month	SPM-bound g/month	dissolved g/month	SPM-bound g/month		
2003	April	697	171	1736	---	12421	---	
	May	200	70	653	603	---	---	
	June	99	77	522	108	13292	7232	
	July	18	29	104	46	6649	2207	
	August	294	108	927	360	9095	5670	
	September	9	18	55	5	5716	5010	
	October	84	211	243	109	2168	20956	
	November	309	30	1413	159	12903	4527	
	December	453	186	1161	1211	31757	18319	
	2004	January	315	13	1042	128	---	---
		February	44	2	975	307	---	---
		March	810	243	1451	1450	21230	10913
April		646	1065	2093	757	17102	34408	

Table 1.2 Approximate fluxes of THg, SPM-bound MeHg and dissolved nutrients ($\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ and P_{total}) to Lake St. Pierre, from the Yamaska, St. François and St. Lawrence rivers. Results were calculated from the data obtained during our monthly sampling between April 2003 and April 2004, except for P_{total} (calculated from the data given by *Environnement Québec* (MENV, 2004)). Numbers marked with (*) in table 1.2 are minimum estimates since only partial data are available for April and May 2003 and there was no sampling done on the St. Lawrence River in January and February 2004. Also, no P_{total} data was available for the winter months at these sampling locations.

	Yamaska Riv.	St-François Riv.	St.Lawrence Riv.
Dissolved THg mass (g yr^{-1})	3 977	12 376	132 334 *
SPM-bonded THg mass (g yr^{-1})	2 222	5 244	109 243 *
THg mass (g yr^{-1})	6 199	17 620	265 471 *
SPM-bounded MeHg mass (g yr^{-1})	54	109	1 984 *
$\text{NO}_2 + \text{NO}_3$ mass (10^3 kg yr^{-1})	6 177	3 347	21 536
P_{total} mass (10^3 kg yr^{-1})	106	40 *	3 067 *
Discharge ($10^9 \text{ m}^3 \text{ yr}^{-1}$)	2,6	6,7	3 972

1.4 DISCUSSION

1.4.1 DISSOLVED TOTAL MERCURY AND METHYLMERCURY CONCENTRATION AND MONTHLY VARIATIONS

Dissolved THg and SPM-bound THg concentrations (in ng/L) do not systematically follow the same patterns along with changes in hydrologic regime, though the link between dissolved THg concentrations and discharge rates is stronger than for SPM-bound THg, the latter being rather linked to SPM concentrations. Correlation coefficients (r^2) between dissolved THg and discharge, for the Yamaska, St. François and St. Lawrence rivers were respectively 0.58, 0.49 and 0.36. The relation between SPM-bound THg and SPM was more significant with correlation coefficients of 0.80 (Yamaska River), 0.60 (St. François River) and 0.69 (St. Lawrence River).

Considering that sampling was performed monthly and that Hg concentrations are known to vary with change in flow regime (Bishop *et al.*, 1995; Balogh *et al.*, 1998; Lawson *et al.*, 2001; Shanley *et al.*, 2002), it is possible that the absence of a clear pattern along with changes in hydrologic regime could result from the low sampling frequency.

Peaks of dissolved THg concentrations always occur in spring or following important rain events, such as August 2003 or early winter 2004, with dissolved THg concentrations over 2 ng/L in both tributaries. Between autumn 2003 and spring 2004, dissolved MeHg concentrations for the Yamaska and St. François rivers did not show any significant variation. Dissolved MeHg concentrations do not seem to follow discharge rates as instantaneously as dissolved THg. Thus, we found no relationship between MeHg and THg concentration in the dissolved fraction of the water column of the Yamaska and St. François rivers. This result is consistent with the findings of Kelly *et al.* (1995), who concluded that total Hg concentration was not a good predictor of MeHg concentration in stream water.

The St. Lawrence River (downstream from Lake St. Pierre), can be compared to rivers like the Ob or Lena rivers (Russia) or the Rhône or Loire rivers (France) which are considered to have low dissolved Hg concentration (Coquery, 1994; Coquery *et al.*, 1995; Cossa *et al.*,

1995). The monthly variations of dissolved THg are more attenuated than those of its tributaries. These attenuations most certainly result from flow regulation of the St. Lawrence River combined to the heterogeneity of its large watershed.

1.4.2 SPM-BOUND TOTAL HG AND METHYLMERCURY CONCENTRATIONS AND MONTHLY VARIATIONS

In the water column of streams draining cultivated watersheds, Hg has been reported to be mostly associated to the particulate-phase (Babiarz *et al.*, 1998; Balogh *et al.*, 1998, 2003), leading to a strong correlation between SPM-bound THg and SPM. Although we did not observe such a correlation at any of our sampling sites, we found a strong relationship between the terrestrial organic matter content of the particulate matter and THg (see chapter 2). This finding suggests that THg, trapped within the particulate matter of the water column, finds its main origins in the weathering of cultivated soils within the watersheds. In the Yamaska and St. François rivers, SPM-bound THg accounted for almost half of the total Hg load. With the Yamaska River carrying an approximate load of 300 000 metric tons per year of suspended sediment (COGEBY, 2006), the heavy import of organic matter from the weathering of rivers banks and cultivated soils does influence Hg loadings into Lake St. Pierre.

The correlation found between SPM concentrations and SPM-bound MeHg concentrations in the Yamaska and St. François rivers is consistent with the findings of Balogh *et al.* (2003). Yet, between the fall of 2003 and the spring of 2004 (where both dissolved and particulate-phase MeHg concentrations data were available), SPM-bound MeHg only accounts for 30% of total MeHg in these streams. Most of MeHg is then present in the dissolved form in the water column. An «out of range» concentration of MeHg such as the one observed in June 2002 (MeHg = 0.9 ng/L), has also been observed by Balogh *et al.* (2003) during an algal bloom event. They concluded that there could be a connection between higher MeHg concentrations and higher productivity. The high SPM concentrations observed in the Yamaska River in June 2002 (SPM = 150mg/L), could be linked to a higher biomass concentration in the water column at that time.

The absence of a strong relationship between SPM-bound THg concentrations and SPM concentrations may also result from our sampling frequency. Since sampling was made once a month at a pre-defined date, exceptional precipitation events were not systematically considered in the sampling planning. Indeed, a pattern of episodic export of SPM-bound THg during high flow periods has been noted by several authors in the past (Babiarz *et al.*, 1998; Shanley *et al.*, 2002; Bishop *et al.*, 1995; Lawson *et al.*, 2001).

1.4.3 BUDGET OF WATER BORNE MERCURY INPUTS TO LAKE ST. PIERRE

Even though Hg concentrations are generally low, high flow episodes (i.e. spring runoff and torrential rain events) can carry a significant Hg loads into Lake St. Pierre. Additionally, even though the Hg loads of the tributaries of Lake St. Pierre are much lower than the Hg already carried by the St. Lawrence River, most of the latter is «trapped» within the major central water masses and does not mix with the waters of the tributaries (Environnement Canada, 1981; Germain et Janson, 1984). The Hg load brought by the St Lawrence River is either quickly transported downstream of Lake St. Pierre or deposited with sediment in the channels of the Islands of Berthier-Sorel. On the other hand, the waters and the suspended particles loads of the tributaries, are folded back towards the shallow bays and the wetlands of Lake St. Pierre (Environnement Canada, 1981). Thus, the 112 km² of wetlands bordering the north and south shores of Lake St. Pierre are mostly influenced by the tributaries. Our results show that, despite an apparent small load of Hg, over 25 kg of Hg, including 0.45 kg of MeHg, passes through the south shore wetlands of Lake St. Pierre in one year.

1.4.4 MERCURY IN SEDIMENTS

At sites B and D, Hg concentrations were greatest near bottom of the core and tended to decrease towards the surface. This pattern could be associated to the documented reductions of Hg emitted by the industrial effluents in the lower St. Lawrence River since the 1990's. These went from 132kg/year between 1993 and 1998 to 16.1kg/year in 1998 (Villeneuve and Rocheleau, 1999). On the other hand, atmospheric deposition and agriculture borne SPM in tributaries may now represent major Hg loads to the Lake St. Pierre ecosystem. For Bay St. François, Poissant *et al.*, (2004) estimated 0.41kg/year dry Hg deposition on the wetland area, mostly in the form of reactive gaseous Hg and particulate Hg. We estimated up to 25kg/year

the potential load of Hg transported by the Yamaska and St-Francois rivers that passes through the south shore wetlands of Lake St. Pierre. Yet, sediment profiles do not show an enrichment pattern of Hg near the sediment surface as it has been observed in lakes of northern Québec (Lucotte *et al.*, 1995). Recently, other authors suggested that there was a net accumulation of sediment in Lake St. Pierre, (Carignan *et al.*, 2000; Carignan, 2004). It was not possible to corroborate these findings from our data as the perturbed nature of the sediments, observable from the Hg, carbon and grain size profiles (Caron, 2007), made it impossible to date the cores. Given this state of perturbation, one could assume that Hg accumulates seasonally with the deposition of suspended sediment during episodes of low flow regimes and is re-suspended during ice outs or most dynamic events of the hydrologic regime. This Hg could then be transported further into Lake St. Pierre or even into the course of the St. Lawrence River, as suggested by DeBoer and Lemieux (1992), which would result in the low Hg levels observed in the sediment at our sampling sites. This phenomenon of sediment re-suspension has also been observed at the confluence of other tributaries of the St. Lawrence River (Frenette *et al.*, 1989). Such a transport could limit the transfer of Hg to the food web since it would be less available for bacterial methylation at the sediment-water interface, Nevertheless, an active mercury methylation layer has been observed in the Bay St. François wetland sediment at different seasons from 2001 to 2004 and it was shown that MeHg concentrations at the sediment-water interface fluctuated between 2 and 4ng/L and peaked at 9ng/L (Zhang *et al.*, 2004). These concentrations are significantly higher than the MeHg concentrations found in bulk sediment presented in this article. Also, Holmes and Lean (submitted), noted the possibility for a methylation potential of the sediment in the Bay St. François wetland by linking MeHg production with phosphorus and sulphide levels in sediment pore water. Finally, a study of the macrophyte bed of the Bay St. François wetland revealed that the epiphytic biofilm is an important site of MeHg production. Up to 50% of the Hg in the epiphytes is MeHg (Hamelin *et al.*, 2003).

1.5 CONCLUSION

Lake St. Pierre has all basic characteristics to be a Hg «Hot Spot»: a shallow lake bordered to the north and south by extensive wetlands, an abundant aquatic fauna, a large fishing activity and significant inputs of Hg from tributaries, atmospheric deposition and local industries. In the Bay St. François wetland, large quantities of Hg can be methylated, due to the positive MeHg fluxes from the sediment to the water observed at different seasons and to the widespread presence of aquatic plants species that play an active role in the methylation of Hg (Hamelin *et al.*, 2003). On the other hand, Hg levels in fish like walleyes of Lake St. Pierre are low when compared to other fishes of the same species and same length in lakes of northern Québec (Simoneau *et al.*, 2005). A few explanations can be given to elucidate this apparent paradox. First, the perturbed sediments give evidence of an active hydrodynamic regime, at least in the areas where sediments were sampled. These areas of Lake St. Pierre could then be transitory systems for suspended sediment and Hg, where there would be seasonal accumulation and recurrent re-suspension resulting from changes in the hydrodynamic regime. Second, the predominant Hg flux over the Bay St. François wetland was emission of gaseous elemental Hg (Poissant *et al.*, 2004a). Even though there is a constant deposition, a significant fraction of the deposited Hg appears to be rapidly re-emitted to the atmosphere. Also, most of the aquatic Hg inputs occur either in spring or early winter, during high flow episodes. At those times, strong currents do not allow sedimentation and therefore SPM-bound Hg retention. Moreover, low metabolism induced by cold temperatures hampers MeHg transfer to the food chain. Third, the intense fishing activity in the wetlands of Lake St. Pierre and high nutrients loading from the lake's tributaries could trigger fast growth of the fish population, inducing biodilution of Hg throughout the food web (Simoneau *et al.*, 2005; Lavigne *et al.*, submitted). Finally, in wetlands around Lac St. Pierre, especially in Bay St. François, microbial Hg methylation could be reduced because of the eutrophic conditions created by the high nutrient loadings since the lake's tributaries drain mostly cultivated watersheds. Gilmour *et al.* (1998) have observed that microbial Hg methylation in the sediment of the Everglades was reduced in eutrophic conditions.

1.6 REFERENCES

Abdelouahab, N. (2006) Personal communication.

Amyot, M., Lucotte, M., Poissant, L., Lean, D., Mergler, D., Planas, D., Wang, F., Tessier, A., Sauvé, L., Vanier, C., Godemaire, H., Garceau, S., Abdelouahab, N., Beauvais, C., Caron, S., Chan, H.M., Constant, P., Cremona, F., Nwobu, O. O'Driscoll, N., Gabrovska, Garcia, E., Gibson, J., Roulet, R., Hamelin, S., Hill, J., Holmes, J., Laroulandie, J., Page, B., Pilote, M., Siciliano, S., Stamler, J.C., Zhang, H., Zhang, J. «Linking biogeochemistry, food chain dynamics, human health and education: The St. Lawrence River Case Study». Submitted to *The Science of the Total Environment*.

Babiarz, C.L., Hurley J.P., Benoit, J.M., Shafer, M.M., Andren, A.W., Webb D.A. 1998. «Seasonal influences on partitioning and transport of total and methylmercury in rivers from contrasting watersheds». *Biogeochemistry*, vol. 41, p. 237-257.

Balcom, P.H., Fitzgerald, W.F., Vandal, G.M., Lamborg, C.H., Rolffhus, K.R., Langer, C.S., Hammerschmidt, C.R. 2004. «Mercury sources and cycling in the Connecticut River and Long Island Sound». *Marine chemistry*, vol. 90, p. 53-74.

Balogh, S., Huang, Y., Offerman, H.J., Meyer, M. L., Johnson, D.K. 2003. «Methylmercury in rivers draining cultivated watersheds». *The science of the total environment*, vol. 304, p. 305-313.

Balogh, S., Meyer, M., Johnson, D.K. 1997. «Mercury and suspended sediment loadings in the Lower Minnesota River». *Environmental science and technology*, vol. 31, p. 198-202.

Balogh, S., Meyer M., Johnson D.K. 1998. «Transport of mercury in three contrasting river basins». *Environmental science and technology*, vol. 32, p. 456-462.

Benoit, J.M., Gilmour, C.C., Mason, R.P., Riedel, G.S. 1998. «Behavior of mercury in the Patuxent river estuary». *Biogeochemistry*, vol. 40, p. 249-265.

Bishop, K, Lee, Y.-H., Pettersson, C., Allard, B. 1995. «Methylmercury output from the Svartberget catchment in northern Sweden during spring flood». *Water air & soil pollution*, vol. 80, p. 445-454.

Bishop, K, Lee, Y.-H., Pettersson, C., Allard, B. 1995. «Terrestrial sources of methylmercury in surface waters: the importance of the riparian zone on the Svartberget catchment». *Water air & soil pollution*, vol. 80, no. 1-4, p. 435-445.

Bishop, K., Y-H. Lee, C. Pettersson, Allard B. 1995. «Methylmercury in runoff from the Svartberget catchment in northern Sweeden during a stormflow episode». *Water air & soil pollution*, vol. 80, p. 221-224.

- Bloom, F., Fitzgerald, W.F. 1988. «Determination of volatile mercury species at the picogram level by low-temperature gas chromatography with cold-vapour atomic fluorescence detection». *Analytica chimica acta*, vol. 208, p. 151-161.
- Branfireun, B.A., Heyes, A., Roulet, N.T. 1996. «The hydrology and methylmercury dynamics of a Precambrian Shield headwater peatland». *Water resources research*, vol. 32(6), p. 1785-1794.
- Carignan, R. 2004. «Le Lac St-Pierre en péril». *Québec science*, vol. 42, no. 8, p. 20-27.
- Carignan, R., Lorrain, S. 2000. «Sediment dynamics in the fluvial lakes of the St. Lawrence River: accumulation rates and characterization of the mixed sediment layer». *Canadian journal of fisheries & aquatic sciences*, vol. 57, no. (Suppl.1), p. 63-77.
- COGEBY. 2006. Conseil de gestion du bassin-versant de la Yamaska. En ligne. <http://www.cogebby.qc.ca/document.htm>. Consulté le 7/1/1919.
- Cossa, D., Sanjuan, J., Pont, D., Bombled, B. 1995. Résultats non publiés. IFREMER Centre de Nantes, F.44037 Nantes et CNRS F.13200 Arles, France.
- Coquery, M. 1994. Biogéochimie du mercure en milieu estuarien et côtier. Thèse de doctorat en océanologie, météorologie et environnement, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France.
- Coquery, M., Cossa, D., Martin, J.M. 1995. «The distribution of dissolved and particulate mercury in three siberian estuaries and adjacent coastal waters ». *Water, air and soil pollution*, vol.80, p.653-664.
- Cossa, D., Thanh, T.P., Rondeau, B., Quémerais, B., Proulx, S., Surette, C. 1998. «Bilan massique des contaminants chimiques dans le fleuve St-Laurent». Rapport scientifique et technique ST-163. Environnement Canada. Centre Saint-Laurent, Région du Québec . 258 p.
- De Boer, D.H., Lemieux, C. 1992. «Suspended sediment dynamics of a riverine lake of the St. Lawrence River, Canada». In: *Erosion and sediment transport monitoring programs in river basins: proceedings of the Oslo symposium* (Oslo, August 1992). no. 210, p. 473-482. IAHS Publ.
- Environnement Canada. 1981. «Les substances toxiques dans le fleuve St-Laurent. Résumé». Service de la protection de l'environnement, Région du Québec. 91 p.
- Frenette, M., Barbeau, C., Verrette, J.L. 1989. «Aspects quantitatifs, dynamiques et qualitatifs des sédiments du Saint-Laurent». Hydrotech Inc. 185 p.
- Germain, A., Janson, M. 1984. «Qualité des eaux du fleuve St-Laurent de Cornwall a Québec (1977-1981)». Direction générale des eaux. Environnement Canada. 195 p.

- Gilmour, C.C., Henry, E.A., Mitchell, R. 1992. «Sulfate stimulation on mercury stimulation in freshwater sediment». *Environmental science & technology*, vol. 26, p. 2281-2287.
- Gilmour, C.C., Riedel, G.S., Ederington, M.C., Bell, J.T., Benoit, J.M., Gill, G.A., Stordal, M.C. 1998. «Methylmercury concentration and production rates across a trophic gradient in the northern Everglades». *Biogeochemistry*, vol. 40, p. 327-345.
- Hamelin, S., Laroulandie, J., Planas, D., Amyot M. 2003. «Rôle des épiphytes dans l'accumulation et la méthylation du mercure». In: *4e congrès étudiant - Géotop-UQAM-McGill* (Saint-Michel-des-Saints).
- Hurley, J.P., Benoit, J.M., Babiarz, C.L., Shafer, M.M., Andren, A.W., Sullivan, J.R., Hammond, R., Webb, D.A. 1995. «Influences of watershed characteristics on mercury levels in Wisconsin rivers». *Environmental science & technology*, vol. 29, p. 1867-1875.
- Kelly, C.A., Rudd, J.W.M., Bodaly, R.A., Roulet, N.T., St.Louis, V.L., Heyes, A., Moore, T.R., Schiff, S., Aravena, R., Scott, K.J., Dyck, B., Harris, R., Warner, B., Edwards, G. 1997. «Increases in fluxes of greenhouse gases and methylmercury following flooding of an experimental reservoir». *Environmental science & technology*, vol. 31, no. 5, p. 1334-1344.
- Kimberly, A., Warner, J.-C., Bonzongo, J., Roden, E.E., Ward, G.M., Green, A.C., Chaubey, I., Lyons, W.B., Arrington, D.A. 2005. «Effect of watershed parameters on mercury distribution in different environmental compartments in the Mobile Alabama River Basin, USA». *The science of the total environment*, vol. 347, no. 1-3, p. 187-207.
- Landers, D.H., Gubala, C., Verta, M., Lucotte, M., Johansson, K., Vlasova, T., Lockhart, W.L. 1998. «Using lake sediment mercury flux ratios to evaluate regional and continental dimensions of mercury deposition in arctic and boreal ecosystems». *Atmospheric environment*, vol. 32, no. 5, p. 919-928.
- Landry, B., Mercier, M. 1992. «Notions de géologie». Modulo éditeur; Mont-Royal, Québec, Canada: 437p.
- Langlois, C., H. Sloterdijk. 1989. «Contamination du Lac Saint-Pierre (fleuve Saint-Laurent) par certains polluants organiques et inorganiques». *Revue des sciences de l'eau*, vol. 2, p. 659-679.
- Laplante, L., Choinière, L. 1954. «Étude pédologique des sols du comté d'Yamaska». Division des sols, Ministère de l'agriculture, Québec. 153 p.
- Lavigne, M., Lucotte, M., Paquet, S. 2007 «Fish growth rate as a mean for integrating environmental and biological factors controlling mercury concentration in predatory fish species». Submitted to *Canadian journal of fisheries and aquatic sciences*.

- Lawson, N.M., Mason, R.P., Laporte, J.-M. 2001. «The fate and transport of mercury, methylmercury, and other trace metals in Chesapeake Bay tributaries». *Water research*, vol. 35, no. 2, p. 501-515.
- Lindberg, S., Bullock, R., Ebinghaus, R., Engstrom, D., Feng, X., Fitzgerald, W., Pirrone, N., Prestbo, E., Seigneur, C. 2007. «A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition». *Ambio*, vol. 36, no. 1, p. 19-32.
- Loiselle, C., Fortin, G.R., Lorrain, S., Pelletier, M. 1997. «Le Saint-Laurent: dynamique et contamination des sédiments». Rapport thématique sur l'état du Saint-Laurent. Centre Saint-Laurent. Environnement Canada, Conservation de l'environnement, Région du Québec. 127 p.
- Lucotte, M., Mucci, A., Hillaire-Marcel, C., Pichet, P., Grondin, A. 1995. «Anthropogenic mercury enrichment in remote lakes of northern Québec (Canada)». *Water air & soil pollution*, vol. 80, p. 467-476.
- Lucotte, M., Schetagne, R., Thérien, N., Langlois, C., Tremblay, A. 1999. «Mercury in the biogeochemical cycle: Natural environments and hydroelectric reservoirs of Northern Québec (Canada)». Berlin: Springer-Verlag, 334 p.
- Mason, R.P., Sullivan, K.A. 1997. «Mercury in Lake Michigan». *Environmental science and technology*, vol. 31, p. 942-947.
- Mason, R., Fitzgerald, W.F. et Morel, F.M.M. 1994. «The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences». *Geochimica et cosmochimica acta*, vol. 58, no. 15, p. 3191-3198.
- Meili, M. 1997. «Mercury in lakes and rivers». In *Metal ions in biological systems*, sous la dir. de Astrid Sigel & Helmut Sigel (eds.), p. 21-51. New York: Marcel Dekker Inc.
- Mergler, D., Anderson, A.H., Chan, L.H.M., Mahaffey, K.R., Murray, M., Sakamoto, M., Stern, A.H. 2007. «Methylmercury exposure and health effects in humans: A worldwide concern». *Ambio*, vol. 36, no. 1, p. 3-11.
- Munthe, J., Bodaly, R.A., Branfireun, B.A., Driscoll, C.T., Gilmour, C.C., Harris, R., Horvat, M., Lucotte, M., Malm, O. 2007. «Recovery of mercury-contaminated fisheries». *Ambio*, vol. 36, no. 1, p. 33-44.
- Paul, M., Laliberté, D. 1989. «Teneurs en mercure des sédiments et des poissons des rivières L'Assomption, Yamaska, Saint-François, Richelieu et du Lac Saint-Pierre en 1986». rapport n° QE-89-01. Ministère de l'Environnement du Québec, Direction de la qualité du milieu aquatique. 95 p.
- Pedneault, S. 1997. «Un lac dans le parcours du fleuve». En ligne. <http://www.cssh.qc.ca/projets/pointedu/Lac.Saint-Pierre/St-Pierre.html>. Consulté le 3/4/1915.

- Pichet P., Morrison, K., Rheault, I., Tremblay, A. 1999. «Analysis of total mercury and methylmercury in environmental samples». In *Mercury in the biogeochemical cycle, Natural environments and hydroelectric reservoirs of Northern Québec*, sous la dir. de M. Lucotte, R. Schetagne N. Thérien C. Langlois & A. Tremblay, p. 41-52. Berlin: Springer.
- Pirrone, N., Allegrine, I., Keeler, G.J., Nriagu, J.O., Rossmann, R., Robbins, J.A. 1998. «Historical atmospheric mercury emissions and deposition in north America compared to mercury accumulations in sedimentary records». *Atmospheric environment*, vol. 32, no. 5, p. 929-940.
- Poissant, L., Pilote, M., Constant, P., Beauvais, C., Zhang, H.H., Xu, X. 2004a. «Mercury gas exchanges over selected bare soil and flooded sites in the Bay St.Francois wetlands (Québec, Canada)». *Atmospheric environment*, vol. 38, p. 4205-4214.
- Poissant, L., Pilote, M., Xu, X., Zhang, H. 2004. «Atmospheric mercury speciation and deposition in the Bay St.Francois wetlands». *Journal of geophysical research*, vol. 109, no. D11301,
- Rada, R.G., Wiener, J.G., Winfrey, M.R. et Powell, D.E. 1989. «Recent increase in atmospheric deposition of mercury to north-central Wisconsin lakes inferred from sediment analysis». *Environmental contamination toxicology*, vol. 18, no. 1-2, p. 175-181.
- Rheault, I. 2000. «Guide méthodologique: Techniques d'échantillonnage et procédures d'analyse concernant le cycle biogéochimique du mercure dans les systèmes aquatiques naturels et aménagés du moyen nord québécois». Chaire de Recherche en Environnement Hydro-Québec - CRSNG-UQAM, Université du Québec à Montréal, Montréal, 53 p.
- Rudd, J.W.M. 1995. «Sources of methylmercury to freshwater ecosystems: A review». *Water air & soil pollution*, vol. 80, p. 697-713.
- Scheuhammer, A.M., Meyer, M.W., Sandheinrich, M.B., Murray, M.W. 2007. «Effects of environmental methylmercury on the health of wild birds, mammals, and fish». *Ambio*, vol. 36, no. 1, p. 12-18.
- Shanley, J.B., Schuster, P.F., Reddy, M.M., Roth, D.A., Taylor, M.E., Aiken, G.R. 2002. «Mercury on the move during snowmelt in Vermont». *Eos*, vol. 83, no. 5, p. 47-48.
- Simoneau, M., Lucotte, M., Garceau, S., Laliberté, D. 2005. «Fish growth rates control mercury concentrations in Walleye (*Stizostedion vitreum*) from eastern canadian lakes». *Environmental research*, vol. 98, no. 1, p. 73-82.
- Skyllberg, U., Qian, J., Frech, W., Xia, K., Bleam, W. F. 2003. «Distribution of mercury, methyl mercury and organic sulphur species in soil, soil solution and stream of a boreal forest catchment». *Biogeochemistry*, vol. 64, p. 53-76.

- St.Louis, V.L, Rudd, J.W.M., Kelly, C.A., Beaty, K.G., Bloom, N.S., Flett, R.J. 1994. «Importance of wetlands as sources of methyl mercury to boreal forest ecosystems». *Canadian journal of fisheries & aquatic sciences*, vol. 51, p. 1065-1076.
- St.Louis, V.L, Rudd, J.W.M., Kelly, C.A., Beaty, K.G., Bloom, N.S., Flett, R.J, Roulet, N.T. 1996. «Production and loss of methylmercury and loss of total mercury from boreal forest catchments containing different types of wetlands». *Environmental science & technology*, vol. 30, p. 2719-2729.
- Villeneuve, M., Rocheleau, F. 1999. «Bilan sur l'élimination virtuelle des substances toxiques, persistantes et bioaccumulables». Ministère des Travaux publics et des Services gouvernementaux du Canada. 15p. p.
- Wiener, J.G., Krabbenhoft, D.P., Heinz, G.H., Scheuhammer, A.M. 2003. «Ecotoxicology of mercury». In *Handbook of ecotoxicology*, sous la dir. de Hoffman, D. J., Rattner, B. A., Burton Jr., G. A. et Cairns Jr., J., p. 409-463, Chap.16. Boca Raton: Lewis Publishers.
- Zhang, J., Wang, F., House, J.D., Page, B. 2004. «Thiols in wetland interstitial waters and their role in mercury and methylmercury speciation». *Limnology and oceanography*, vol. 49, no. 6, p. 2276-2286.

CHAPITRE II

L'érosion des terres agricoles comme mécanisme de transport du mercure terrigène vers les milieux aquatiques : une approche par les biomarqueurs moléculaires

Chapitre devant être soumis, dans sa version anglaise, pour publication dans The Science of Total Environment

Caron, S¹, Lucotte, M.¹ et Teisserenc, R.¹

¹COMERN, GÉOTOP, , C.P. 8888, succ. Centre-Ville, H3C 3P8 Montréal,
Québec, Canada

2.1 INTRODUCTION

L'agriculture intensive, telle qu'elle se pratique aujourd'hui en occident avec la mise à nu des sols, est à même d'avoir des impacts significatifs sur les écosystèmes terrestres et aquatiques. Les monocultures à grandes interlignes, comme le maïs-grain, dû au travail excessif des sols, rendent les agrégats de sols moins résistants à l'érosion hydrique et éolienne (Delisle *et al.*, 1998). Dans le monde, ce sont plus de 10 millions d'hectares de terres arables par année qui disparaissent uniquement par érosion (Mathieu, 2001).

Au Québec, les zones agricoles sont situées en grande majorité en bordure du fleuve St-Laurent et de ses affluents et se caractérisent par la quasi-absence de bandes riveraines le long des cours d'eau. Les superficies affectées à la culture du maïs atteignaient déjà 350 000 hectares en 1997 et sont concentrées dans la région des Basses Terres du fleuve St-Laurent, entre les villes de Montréal et Québec (Loiselle, 1997). Situé à mi-chemin entre ces deux pôles urbains se trouve le Lac St-Pierre, un élargissement du fleuve et un lieu d'importance pour les pêches commerciale et récréative. La région du Lac St-Pierre est un des secteurs du Québec où les activités agricoles exercent une forte pression sur l'environnement. De fait, 60% du territoire de la région du Lac St-Pierre sont dédiés à l'agriculture alors que la plupart des affluents du lac, tels les rivières Yamaska et St-François, drainent de vastes territoires agricoles (Pedneault, 1997).

Le mercure (Hg) est présent de façon naturelle dans les sols. Dans les Basses Terres du St-Laurent, la concentration naturelle de Hg se situe autour de 0,2ppm (MDDEP, 2006). Les activités humaines telles que l'extraction de certains minéraux et le brûlage de combustible fossiles ont grandement contribué à l'augmentation du réservoir atmosphérique de Hg depuis le début de l'ère industrielle (Fitzgerald, 1998). Dans des conditions normales, le Hg a la capacité de se vaporiser facilement pour ensuite être transporté sur de grandes distances par les courants atmosphériques. Puis le Hg est déposé de façon uniforme à la surface des sols, de la végétation et des lacs via les précipitations ou les dépôts secs (Lucotte *et al.*, 1995; Engstrom et Swain, 1997; Munthe *et al.*, 2007). Plus de 90% de ce mercure est déposé en milieu terrestre (Lindqvist *et al.*, 1991; Fitzgerald, 1995) où les sols en sont le plus grand

réservoir. Une fois dans les sols, le Hg peut se lier à la matière organique (M.O.) terrigène (Louchouart *et al.*, 1993 ; Lucotte *et al.*, 1995). Le complexe Hg-MO ainsi formé peut être ensuite transporté depuis le bassin versant vers le milieu aquatique par lessivage de surface ou lixiviat des horizons de sols (Mierle et Ingram, 1991; Meili, 1997; Choi *et al.*, 1998; Wiener *et al.*, 2006; Pickhardt et Fisher, 2007). La M.O. terrigène est donc un vecteur important de Hg vers le milieu aquatique.

Bien qu'elle soit omniprésente dans les milieux aquatiques, la M.O. terrigène dans la colonne d'eau reste difficile à caractériser. Ceci est dû, entre autres, aux faibles concentrations dans plusieurs écosystèmes ainsi qu'à la grande hétérogénéité des sources de M.O. terrigène mélangées avec la M.O. autochtone de la colonne d'eau (algues et plantes aquatiques). De plus, les sources pures se trouvent à être mélangées dans la colonne d'eau avec de la M.O. terrigène à un stade plus ou moins avancé de dégradation. Ceci fait en sorte que les méthodes conventionnelles, telle que l'analyse des signatures isotopiques, ne permettent pas de différencier convenablement la M.O. autochtone de la M.O. terrigène (Fry, 1984; Fry, 1991; Kendall, 2001).

La lignine, un polymère qui retient entre elles les parties fibreuses des végétaux, est un produit très réfractaire à la dégradation (Hedges et Mann, 1979) et possède une origine exclusivement terrestre. Elle est présente dans la plupart des compartiments de la biosphère (plantes, sols, eau, sédiments). Ces divers compartiments contiennent des quantités variables de molécules de lignine, permettant de retracer les apports de M.O. qui sont d'origine terrestre. Les différents phénols obtenus par l'oxydation de la lignine par l'oxyde de cuivre sont de puissants outils pour étudier la dynamique de la M.O. (Houel *et al.*, 2006; Hedges et Mann, 1979). L'analyse par la chromatographie en phase gazeuse des différents phénols produits lors de la réaction d'oxydation permet d'identifier l'origine et l'état de dégradation de la M.O. (Hedges et Mann, 1979; Goñi et Hedges, 1992; Goñi et Montgomery, 2000; Houel, 2003.). Teisserenc *et al.* (2006) ont proposé les biomarqueurs de la lignine comme des biomarqueurs de type de sols. Dans notre étude il est pertinent d'utiliser cette méthode pour relier les apports en M.O. et en Hg soit aux sols forestiers soit aux sols agricoles. Puisque dans un système aquatique, les variations de concentrations en Hg sont souvent expliquées

par des les variations d'apport en M.O. depuis le bassin-versant, cette méthode devrait donc permettre d'identifier l'origine du Hg retrouvé dans le lac St Pierre.

La présente étude fait suite aux travaux d'estimation des apports aquatiques saisonniers de Hg au Lac St-Pierre réalisés dans le chapitre I de ce mémoire. Elle a pour but d'utiliser les biomarqueurs de la lignine afin d'identifier la source de la matière organique terrigène présente dans les apports aquatiques de M.O. au Lac St-Pierre, provenant de trois points d'entrée majeurs, soit le fleuve St-Laurent et les rivières Yamaska et St-François, et, par la suite, de tenter de relier ces apports de matière organique terrigène avec les apports de Hg au Lac St-Pierre.

2.2 SITES À L'ÉTUDE ET MÉTHODES

2.2.1 SITES À L'ÉTUDE

La présente étude a été réalisée dans la région du Lac St-Pierre, (46°11'33''N, 72°51'02''W), un élargissement du fleuve St-Laurent de 120 km² au centre des Basses Terres du St-Laurent (figure 2.1). La géologie des Basses Terres du St-Laurent est composée de dépôts marins et glaciaires du Quaternaire reposant sur une séquence de grès et de schistes Ordoviciens, enclavés au nord par le Bouclier Canadien et au sud par la ceinture orogénique Appalachienne (Landry et Mercier, 1992). Les sols de la région sont composés, pour la vaste majorité, de podzols bien que des influences locales telles que le drainage, le climat ou les couvertures végétales mènent à la formation de tourbières ou de podzols argileux (Laplante et Choinière, 1954).

2.2.2 DESCRIPTION PÉDOLOGIQUE ET COUVERTURES VÉGÉTALES

De façon générale, les sols agricoles rencontrés sont composés d'un sable brun silteux relativement homogène dont la compaction augmente avec la profondeur. Aucun horizon n'a pu être distingué visuellement dans les sols agricoles.

Les sols forestiers sont des sols podzoliques. L'horizon organique, d'une épaisseur maximale de 10 cm, surmonte un horizon de lessivage d'environ 10 cm d'épaisseur et caractérisé par un sable de couleur grise. L'horizon minéral, caractérisé par un enrichissement en matière organique, est composé principalement d'un sable fin à moyen d'une couleur brune témoignant des processus d'oxydation.

Le tableau 2.1 indique la position des sols échantillonnés ainsi que leurs couvertures végétales.

Tableau 2 1 Localisation des échantillons de sol et leur couverture végétale.

NOM DE L'ÉCHANTILLON	COORDONNÉES (LAT/LONG)	BASSIN-VERSANT	COUVERTURES VÉGÉTALES
A	45°59'06'' N 72°54'32'' W	Rivière Yamaska	Maïs
B	45°58'26'' N 72°54'57'' W	Rivière Yamaska	Forêt de conifères
C	46°03'52'' N 72°46'45'' W	Rivière St-François	Maïs
D	46°03'52'' N 72°46'47'' W	Rivière St-François	Érablière à bouleau blanc avec pin blanc

2.2.3 SITES ET MÉTHODES D'ÉCHANTILLONNAGE

Des sols des bassins-versants des rivières Yamaska et St-François ont été échantillonnés dans le cadre de cette étude. Sur chacun des bassins-versants de la région, un échantillon de sol sur lequel se trouve une forêt mature, ainsi qu'un échantillon de sol d'une terre agricole ont été prélevés (voir les échantillons A, B, C, D dans le tableau 2.1). Les sites d'échantillonnage ont été sélectionnés afin que les sols échantillonnés soient les plus représentatifs possibles des sols de la région. La localisation des sites d'échantillonnage est présentée à la figure 2.1.

Les sites ainsi que les méthodes d'échantillonnages de l'eau pour la M.O. terrigène et le Hg associé à la matière en suspension sont les mêmes que ceux présentés au chapitre I (sections 1.2.2 et 1.2.3.2). Toutefois, la station d'échantillonnage du St-Laurent a été séparée en deux sous-stations : St-Laurent Nord et St-Laurent Sud. Cette séparation tient compte du fait que le St-Laurent est principalement constitué de deux masses d'eau parallèles, distinctes l'une de l'autre (Rondeau, 1993), l'une étant les eaux vertes provenant des Grands-Lacs (St-Laurent Sud) et l'autre étant les eaux brunes provenant de la rivière des Outaouais (St-Laurent Nord). L'échantillonnage de l'eau a été effectué mensuellement entre le mois d'août 2002 et avril 2004. Dans les cas des sols, ceux-ci ont été échantillonnés à l'aide d'un tube de PVC enfoncé dans le sol par percussion jusqu'à une profondeur variant entre 20 et 40 cm. Des sous-échantillons ont ensuite été prélevés des carottes à l'aide d'une spatule en Teflon® et congelés dans des sacs de Ziploc® jusqu'à l'analyse.

2.2.4 ANALYSES CHIMIQUES

Les résultats concernant le Hg associé à la matière particulaire en suspension présentés dans ce chapitre sont les mêmes que ceux présentés au chapitre I. Le lecteur est donc référé à la section 1.2.3.2 du chapitre I pour la procédure analytique. Les échantillons de sols congelés ont été lyophilisés avant d'être broyés à l'aide d'un perceur à bille.

L'extraction des composés phénoliques a été effectuée selon la méthode initialement développée par Hedges et Hertel (1982) et modifiée par Goñi et Montgomery (2000). Par la suite, la mesure des sous-produits d'oxydation a été réalisée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse (VARIAN 3800) couplé à un spectromètre de masse (VARIAN Saturn 2000). Les composés analysés et mesurés à l'aide de cette méthode sont au nombre de 14 et peuvent se classer dans 4 groupes distincts : les Cynnamiles (C), les Syringiles (S) les Vanillyles (V) et les para-hydroxyphenols (P). Dans le cadre de cette étude, seules les familles des Syringiles, des Vanillyles et des Cynnamiles sont utilisés. Alors que les C, S et V proviennent exclusivement de plantes vasculaires terrestres, les para-hydroxyphenols (P) peuvent ne pas être exclusivement dérivés de matériaux ligneux. Les p-hydroxyphénols peuvent provenir d'autres sources comme, par exemple, des acides aminés aromatiques (Hedges *et al.* 1982).

L'indicateur lambda (λ), qui représente la somme des vanillyles, syringyles et cinnamyles pour 100mg de carbone organique, a également été utilisé dans le cadre de cette étude. Lambda est représentatif de la contribution relative de matériel terrigène dans la matière organique totale.

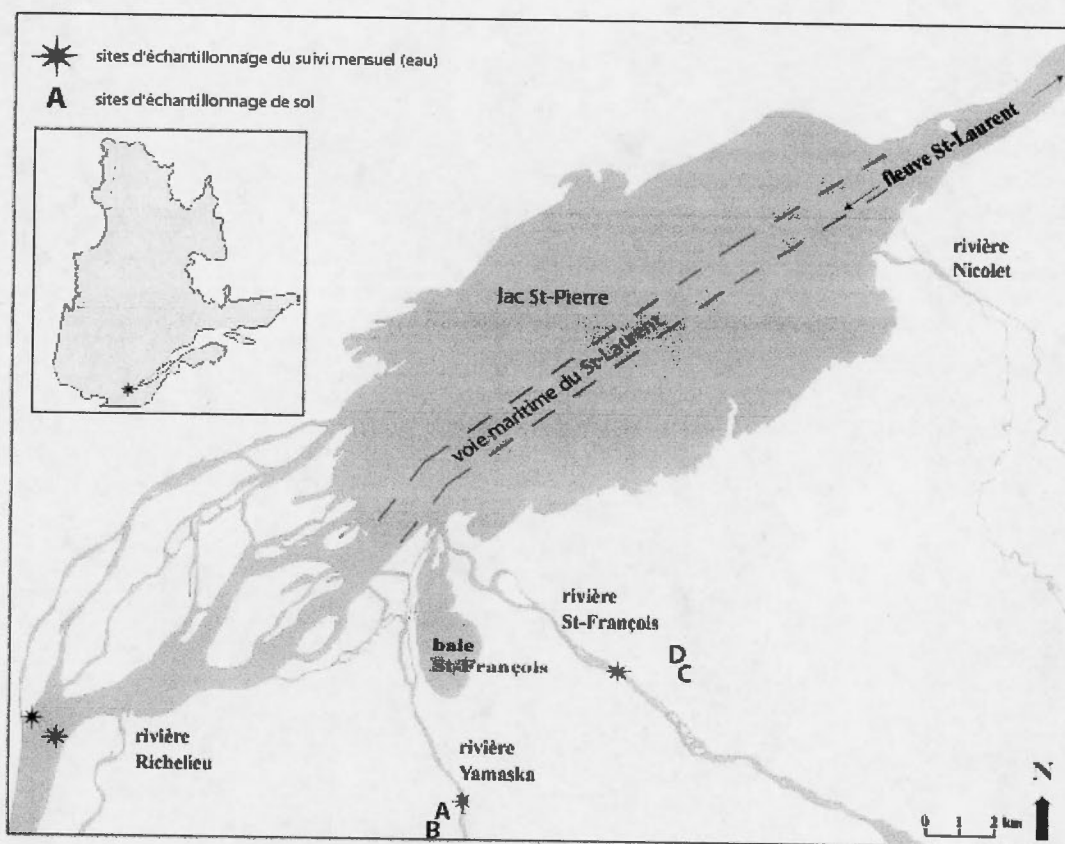


Figure 2 1 Localisation des sites d'échantillonnage.

Les paramètres V, S et C indiquent la quantité, en valeur absolue, de chacune des familles de composés phénoliques et permet de distinguer les différentes plantes vasculaires terrestres (angiospermes vs. gymnospermes) ainsi que les différents types de tissus végétaux (boisés vs. non-boisés) qui peuvent être à la source d'un mélange complexe de matières organiques (Hedges et Mann, 1979; Ertel et Hedges, 1985; Goñi *et al.*, 1995; Opsahl et Benner, 1995 ;

Louchouart *et al.*, 1997, 1999). Par exemple, les syringyles sont présents seulement dans la lignine provenant d'angiospermes, les cinnamyles sont abondants seulement dans les tissus non-boisés tandis que les vanillyles sont présents dans la lignine de tous les types de plantes vasculaires (Hedges et Mann, 1979; Opsahl et Benner, 1995).

Cette différence d'abondance entre S, V et C permet également d'utiliser les rapports S/V et C/V comme indicateurs de sources de matière organique terrigène. En effet, presque toutes les gymnospermes produisent seulement des phénols de la famille des vanillyles tandis que les angiospermes produisent des syringyles en plus des vanillyles (Hedges et Mann, 1979). Il en résulte qu'un rapport S/V élevé dénote la présence accrue de matière organique provenant d'une végétation de type angiosperme. Le rapport C/V est plutôt utilisé pour différencier les sources de matière organique terrigène boisées ou non-boisées puisque seulement les tissus non-boisés produisent des phénols de la famille des cinnamyles en quantité significatives (Hedges et Mann, 1979). Depuis les années 1980, les rapports des composés phénoliques sont de plus en plus utilisés afin de retracer les différentes sources terrigènes possibles de la matière organique dans les sédiments (Farella *et al.*, 2001; Louchouart *et al.*, 1997, 1999; Houel, 2003 ; Petit, 2006), les matières en suspension (Montgomery *et al.*, 2000; Farella *et al.*, 2001 ; Dufour, 2005) et les matières dissoutes (Ertel et Hedges, 1984; Ertel *et al.*, 1986).

2.2.5 ANALYSES STATISTIQUES

Des tests statistiques ont été réalisés sur les échantillons de sols. Les valeurs de (*p*) présentées dans cet ouvrage ont été calculées à l'aide d'un programme d'analyses statistiques (SAS Institute, 2003). Les tests statistiques ont été réalisés afin de différencier les différents types de sols ainsi que les horizons de surface des horizons profonds.

Pour chaque horizon de sol (définis à la section 2.3 ci-dessous), la relation entre l'indicateur (S/V ou C/V) et la profondeur a été modélisée. Par exemple, si, pour un horizon donné, le profil de l'indicateur en fonction de la profondeur s'apparentait à une courbe polynomiale, le modèle polynomial a été utilisé pour cet horizon. Si le profil était linéaire avec la profondeur, une régression linéaire simple a été utilisée afin de modéliser les données. Enfin, s'il

n'existait aucune relation entre l'indicateur et la profondeur, la moyenne des points de l'horizon donné a été utilisée afin de modéliser les données. Selon l'épaisseur de l'horizon et l'échantillon de sol, entre 4 et 20 points ont été utilisés pour la modélisation. Donc, sur les figures 2.2 et 2.3, chacun des points sur les graphiques représentent la valeur de S/V ou C/V qui est prédite par la courbe qui prédit le mieux la relation entre l'indicateur et la profondeur pour un horizon de sol donné.

2.3 RÉSULTATS

Pour fin de discussion, les résultats des biomarqueurs dans les sols sont présentés de la façon suivante :

Dans le cas des sols forestiers, deux horizons de sols ont été établis en fonction du contenu des échantillons en carbone organique. L'horizon dit organique contient plus de 25% de carbone organique. Dans le cas des sols agricoles, deux horizons ont été établis selon que les sols est labouré ou intact. De façon générale, l'équipement de labour pénètre dans les sols à une profondeur d'environ 15 cm (Lamarre, 2004). Cette profondeur servira de limite inférieure pour l'horizon labouré des sols agricoles.

2.3.1 BIOMARQUEURS DANS LES SOLS

2.3.1.1 Rapport S/V

Hormis l'horizon non labouré des sols du bassin-versant de la rivière Yamaska, les rapports S/V sont significativement plus élevés dans sols agricoles comparativement aux sols forestiers ($p < 0,05$) (figure 2.2). Pour les sols agricoles, les valeurs de S/V se situent entre 0,38 et 1,13 tandis que dans les sols forestiers, elles se situent entre 0,19 et 0,40. Toujours pour les sols agricoles, les rapports S/V sont plus élevés dans les horizons de surface (horizons labourés) que dans les horizons plus profonds. Toutefois, cette différence n'est significative que pour les sols du bassin-versant de la rivière Yamaska. Dans les sols

forestiers, contrairement aux sols agricoles, les valeurs de S/V sont plus faibles dans les horizons de surfaces (horizons organiques) et la différence entre les valeurs de S/V des horizons organiques et inorganique n'est significative que pour les sols du bassin-versant de la rivière St-François. Dans les sols agricoles du bassin-versant de la rivière Yamaska, les valeurs des rapports S/V et C/V de l'horizon labouré sont significativement plus élevées que celles de l'horizon non labouré.

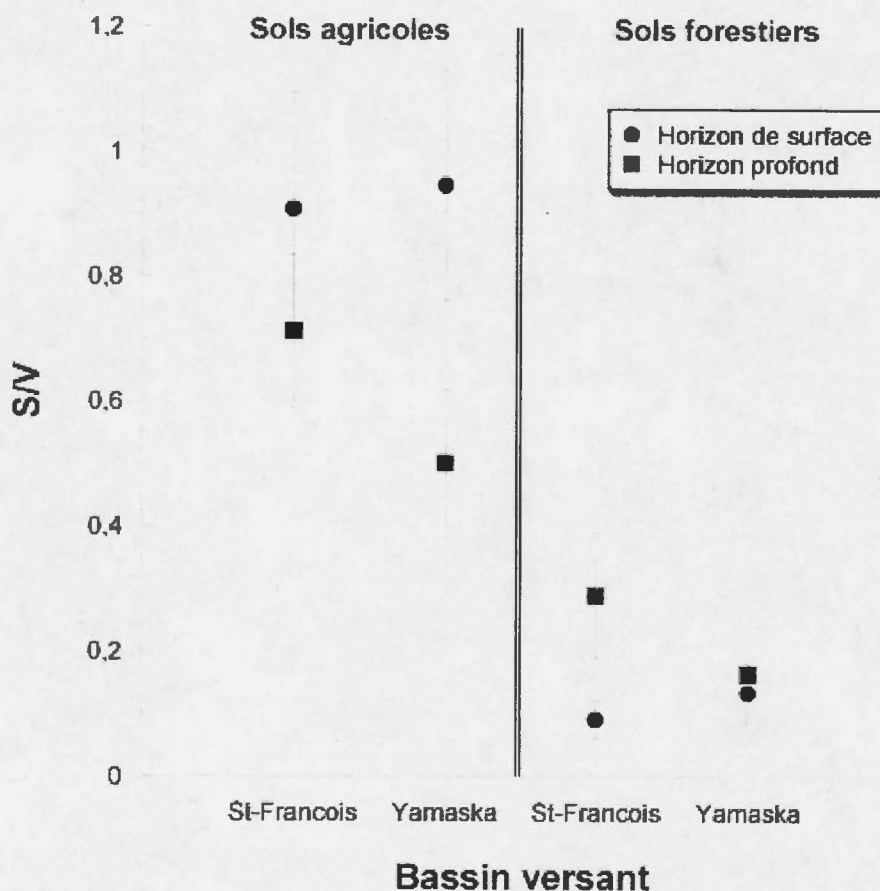


Figure 2.2 Rapport S/V dans les sols agricoles et forestiers échantillonnés sur le bassin-versant des rivières St-François et Yamaska. Pour les sols agricoles : « horizon de surface » = 0 à 15cm ; « horizon profond » = >15cm. Pour les sols forestiers : : « horizon de surface » = horizon organique ; « horizon profond » = horizon inorganique.

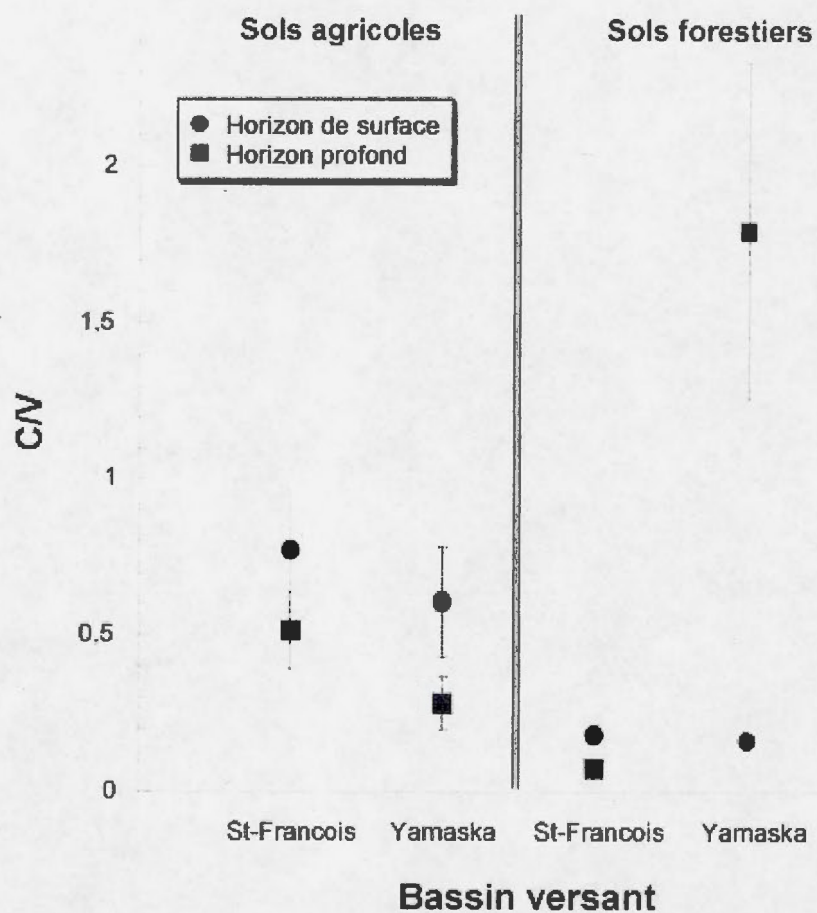


Figure 2.3 Rapport C/V dans les sols agricoles et forestiers échantillonnés sur le bassin-versant des rivières St-François et Yamaska. Pour les sols agricoles : « horizon de surface » = 0 à 15cm ; « horizon profond » = >15cm. Pour les sols forestiers : « horizon de surface » = horizon organique ; « horizon profond » = horizon inorganique.

2.3.1.2 Rapport C/V

Pour les deux bassins-versants, les valeurs des rapports C/V dans les horizons de surface sont significativement plus élevées dans les sols agricoles que dans les sols forestiers ($p < 0,05$) (figure 2.3). Pour les sols agricoles, les valeurs des rapports C/V se situent entre 0,43 et 0,97 tandis que dans les sols forestiers, elles se situent entre 0,05 et 0,19. Pour les sols agricoles, la différence de signature des biomarqueurs entre l'horizon labouré et l'horizon profond n'est significative que pour le sol du bassin-versant de la rivière Yamaska. Pour les sols forestiers, la différence de signature des biomarqueurs entre l'horizon organique et inorganique est significative dans les deux cas ($p < 0,05$). Toutefois, le rapport C/V de l'horizon inorganique du sol forestier de la rivière Yamaska est beaucoup plus élevé que celui de l'horizon organique (1,80).

2.3.2 RELATION ENTRE LA COMPOSITION MOLÉCULAIRE DE LA MATIÈRE ORGANIQUE TERRIGÈNE DE LA MATIÈRE EN SUSPENSION ET DES SOLS

La mise en relation des indicateurs S/V et C/V permet de mettre en évidence les différences entre les signatures des biomarqueurs moléculaires des différents compartiments environnementaux échantillonnés (sol, matière en suspension, plante terrestre). Ce faisant, il est possible d'identifier la source de la M.O. terrigène de la matière en suspension du système à l'étude. La signature de la source pure de M.O. présumée de la matière en suspension, soit une plante de maïs, est illustrée sur chacun des graphiques. Les données pour la signature moléculaire de la plante de maïs proviennent de l'échantillonnage réalisé dans le cadre de cette étude.

Dans un premier temps, il est possible d'observer une différence de signature, à l'intérieur même de la plante de maïs. Les rapports S/C et C/V diminuent selon que l'on considère la feuille, la tige ou les racines, témoignant de la différence structurelle des différentes parties de la plante de maïs. Ensuite, l'horizon de surface du sol agricole montre des valeurs de S/V et C/V légèrement en deçà de celle de la source pure (maïs) et l'horizon agricole profond suit sous l'horizon de surface. La résultante est un continuum de valeurs partant de la source pure

et se terminant au niveau de la matière en suspension. Pour les quatre stations, les valeurs de S/V et C/V des sols agricoles se situent généralement entre la signature de la matière en suspension et celle de la source pure, suggérant que la matière en suspension serait majoritairement composée par la M.O. provenant des sols agricoles. En effet, la signature des sols forestiers se retrouve généralement isolée au bas du graphique avec des valeurs de S/V plus faibles que la matière en suspension. Toutefois, pour les stations St-François et St-Laurent (Nord) la signature de la matière en suspension s'apparente aussi à celle des horizons organiques des sols forestiers suggérant une composition influencée par les deux types de sols.

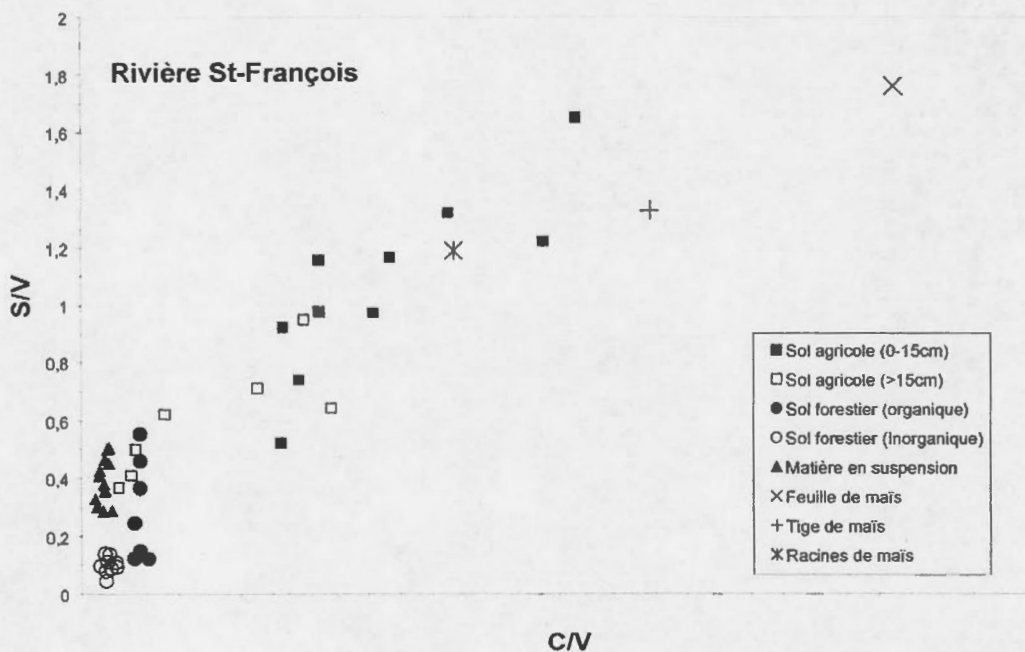


Figure 2.4 Relation entre les rapports S/V et C/V dans les sols, la matière en suspension et une plante de maïs du bassin-versant de la rivière St-François.

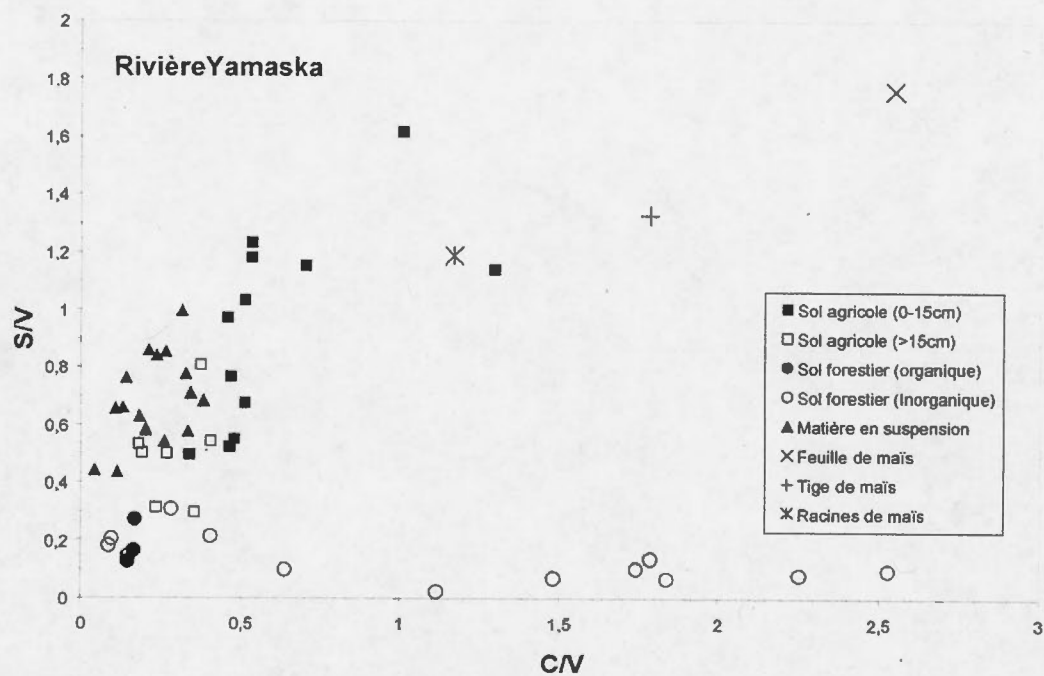


Figure 2.5 Relation entre les rapports S/V et C/V dans les sols, la matière en suspension et une plante de maïs du bassin-versant de la rivière Yamaska.

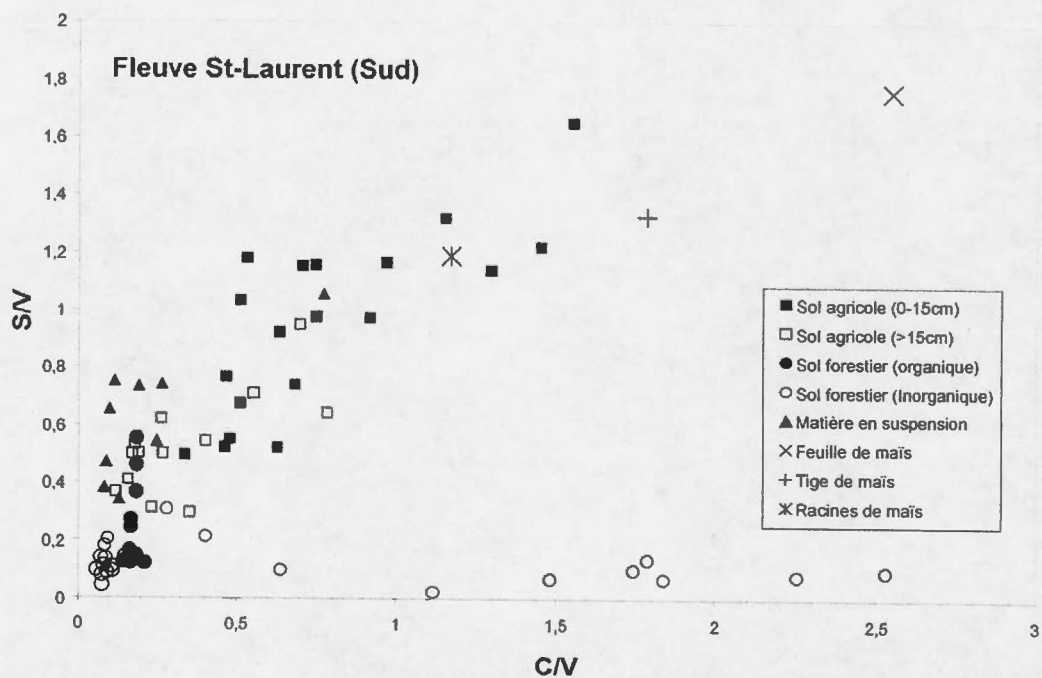


Figure 2.6 Relation entre les rapports S/V et C/V dans les sols et une plante de maïs du bassin-versant des rivières St-François et Yamaska et la matière en suspension dans la masse d'eau nord du fleuve St-Laurent.

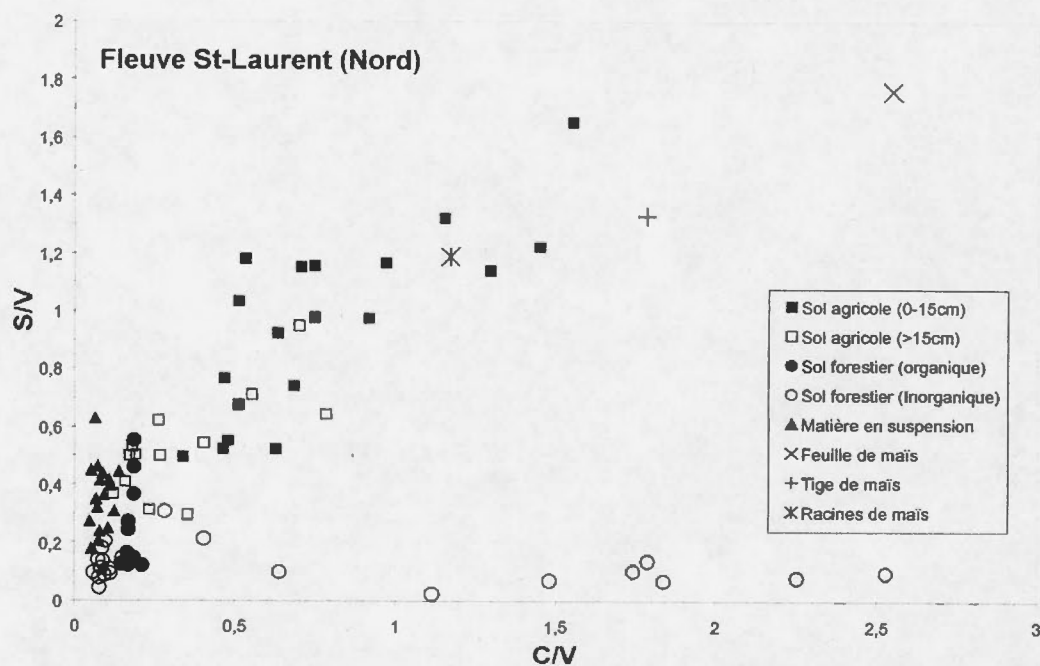


Figure 2.7 Relation entre les rapports S/V et C/V dans les sols et une plante de maïs du bassin-versant des rivières St-François et Yamaska et la matière en suspension dans la masse d'eau sud du fleuve St-Laurent.

2.3.3 RELATION ENTRE LES APPORTS DE MERCURE ET LES APPORTS DE LAMBDA

Tel que mentionné précédemment, l'indicateur lambda (λ) représente la somme des syringiles, vanillyles et cynamiles pour 100 mg de carbone organique. Cet indicateur est donc représentatif de la contribution relative de matériel terrigène dans la matière organique totale. Les teneurs en Hg présentées dans cette étude proviennent des travaux d'estimation des apports aquatiques saisonniers de Hg au Lac St-Pierre présentés dans le chapitre 1. Les flux de Hg associé à la matière en suspension et les flux de λ ont été calculés à partir des données de concentration de Hg et de pourcentage de carbone organique provenant de l'échantillonnage mensuel des rivières Yamaska et St-François et du fleuve St-Laurent. Pour les rivières Yamaska (station hydrométrique #30345) et St-François (station hydrométrique #30208), les données de débit utilisées pour les calculs de flux proviennent des mesures quotidiennes de débits effectuées par *Environnement Québec*. Dans le cas des du fleuve St-Laurent, les débits utilisés ont été calculés à partir des données présentes dans le *Rapport de Cornwall*, fourni mensuellement par *Environnement Canada* d'avril 2003 à avril 2004.

Pour les deux tributaires du Lac St-Pierre, une très forte corrélation entre les apports de Hg associé à la matière en suspension et les apports de λ a été identifiée (Yamaska : $r^2=0,86$; St-François : $r^2=0,95$) (figure 2.8). Pour le fleuve St-Laurent, une forte corrélation a aussi été identifiée dans le cas de la masse d'eau nord, contenant les eaux de la rivière des Outaouais et des tributaires de la rive nord ($r^2=0,76$). Dans le cas de la masse d'eau sud, soit les eaux des Grands-Lacs et des tributaires de la rive sud, la relation entre les apports de Hg associé à la matière en suspension et les apports de λ est plus faible ($r^2=0,47$).

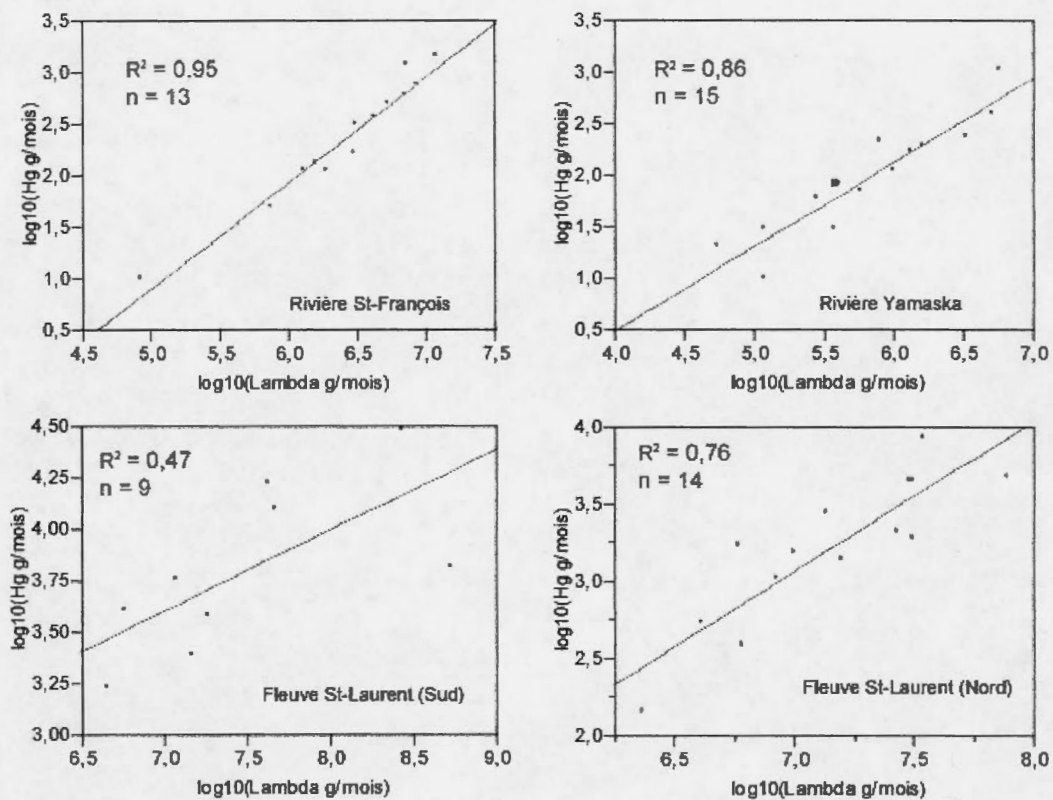


Figure 2.8 Relation entre les apports de Hg associé à la matière en suspension (g/mois) et les apports de lambda (λ) (g/mois) dans les rivières Yamaska et St-François à proximité de leur embouchure et dans le fleuve St-Laurent en amont du Lac St-Pierre (août 2002 à avril 2004).

2.4 DISCUSSION

2.4.1 LES BIOMARQUEURS DE LA LIGNINE DANS LES SOLS

Les rapports des indicateurs phénoliques S/V et C/V permettent de distinguer clairement les sols agricoles des sols forestiers. Dans les sols agricoles, les rapports S/V et C/V sont plus élevés que dans les sols forestiers, à l'exception du sol forestier du bassin-versant de la rivière Yamaska, où l'horizon inorganique montre un rapport C/V élevé (1,80). Une telle valeur de C/V pourrait être expliquée par la présence importante de conifères à l'emplacement où le sol a été échantillonné. En effet Teisserenc *et al.* (2006) ont également observé des valeurs de C/V élevées dans les horizons inorganiques des sols de la forêt boréale couverte principalement par des conifères.

Le groupe des cynamiles est composé des acides férulique et p-coumarique. Dans un sol, lorsque l'on passe de l'horizon organique à l'horizon inorganique, la concentration en acide férulique, tout comme celle des composés du groupe des vanylliles, diminue rapidement à cause de processus de dégradation actifs dans les sols (déméthylation) (Vane, 2003). Ces mêmes processus de dégradation n'agissant pas sur l'acide p-coumarique, la concentration totale des cynamiles demeure élevée, même dans l'horizon inorganique. Ce pourrait donc être la diminution des vanylliles par rapport aux cynamiles qui induirait une augmentation du rapport C/V de l'horizon organique à l'horizon inorganique. Les données quantitatives (somme des concentrations des vanylliles par rapport à la somme des concentrations des cynamiles) confirment cette hypothèse (résultats non présentés).

Le rapport C/V est généralement utilisé pour faire la différence entre les tissus boisés (branches) et les tissus non boisés (feuilles) des plantes. Le maïs et les plantes herbacées produisent également beaucoup de cynamiles. Le rapport S/V permet de différencier les plantes supérieures entre les feuillus (angiospermes) et les conifères (gymnospermes). Bien que la plupart des études utilisent les valeurs de ces biomarqueurs obtenus à partir d'échantillons frais comme pôle de référence, ces valeurs varient grandement depuis leur

source vers le milieu aquatique, essentiellement par pédogenèse (Opsahl et Benner, 1995; Houel *et al.*, 2006 ; Teisserenc *et al.*, 2006).

L'utilisation de la signature en biomarqueurs des sols permet ainsi d'intégrer ces processus juste avant l'entrée de la matière organique des sols dans les milieux aquatiques. Ils représentent également une intégration de la diversité végétale qu'ils supportent.

En outre, dans cinq des huit échantillons de sols prélevés, les rapports S/V et C/V permettent de distinguer clairement les différents horizons de sols, autant en milieu agricole que forestier, ceux-ci étant généralement plus élevés dans les horizons de surface.

2.4.2 SOURCES DES APPORTS DE MATIÈRE ORGANIQUE TERRIGÈNE DANS LE LAC ST-PIERRE

La mise en relation des rapports S/V et C/V montrent clairement que la composition moléculaire de la M.O. terrigène de la MPS de la rivière Yamaska s'apparente à celle des sols agricoles de ce même bassin-versant. La signature des biomarqueurs de la MPS correspond à celles de l'horizon profond des sols agricoles échantillonnés, ce qui est en accord avec les travaux de Houel (2003). En effet, tel que schématisé à la figure 2.9, les processus de dégradation dans les sols agissent sur la M.O., ce qui a pour effet de diminuer la concentration des biomarqueurs en fonction de la profondeur du sol. De la même façon, la M.O. incorporée dans un agrégat provenant de la surface d'un sol érodé, est dégradée par des processus photochimiques pendant son transport jusqu'aux milieux aquatiques. Il en résulte que la M.O. ainsi transportée vers un milieu aquatique suite à l'érosion aurait sensiblement la même composition que l'horizon profond du sol dont elle est issue (Houel, 2003).

Dans le cas du bassin-versant de la rivière St-François, l'influence des terres forestières est notable dans la signature des biomarqueurs dans la MPS. Bien que celle-ci reflète nettement les apports provenant des terres agricoles, comme dans le cas de la MPS de la rivière Yamaska, le rapport S/V de la MPS de la rivière St-François possède une signature plus faible et apparentée à la signature des sols forestiers. De fait, le bassin-versant de la rivière St-François est composé à 66% de forêts et 23% de terres agricoles par rapport au bassin de

la rivière Yamaska dont 42% du territoire est occupé par des forêts et 54% par des terres agricoles (COGEBY, 2006, COGESAF, 2006).

La signature des biomarqueurs de la MPS de la station d'échantillonnage située dans masse d'eau sud du St-Laurent s'apparente à celle de la MPS de la rivière St-François. L'influence des terres agricoles sur la signature des biomarqueurs est significative mais celle-ci s'approche également de la signature de l'horizon organique des sols forestiers. Il semblerait que, même dans un vaste système comme le St-Laurent, les biomarqueurs de la lignine soient des indicateurs efficaces afin d'identifier l'origine de la MPS dans des systèmes aquatiques. Dans le cas de la station d'échantillonnage de la masse d'eau nord du St-Laurent, la composition de la M.O. terrigène de la MPS s'apparente nettement plus à celle des sols forestiers. La masse d'eau nord du St-Laurent contient essentiellement les eaux de la rivière des Outaouais, qui draine un bassin-versant plus densément boisé. De plus, les valeurs du rapport S/V dans la MPS sont similaires à celles qui ont été observées par Teisserenc *et al.* (2006) dans les sols forestiers échantillonnés dans la région géographique de l'Outaouais.

2.4.3 SOURCE DES APPORTS AQUATIQUES DE Hg DANS LE LAC ST-PIERRE

Plus de 80% des apports de Hg associés à la matière en suspension dans le lac St-Pierre provenant de la rivière Yamaska s'explique par les apports de λ issus de l'érosion des sols du bassin-versant. Ce chiffre grimpe à 95% dans le cas du bassin-versant de la rivière St-François. De surcroît, la signature des biomarqueurs de la M.O. terrigène dans ces rivières s'apparente fortement à celle des sols des terres agricoles. Cette très forte corrélation est très certainement influencée par la taille et la proximité des bassins-versants concernés. Dans le cas présent, la proximité des limites des bassins-versants par rapport à la zone étudiée est importante et les bassins-versants sont de taille relativement petite (Yamaska : 4 784km² ; St-François : 10 230km²). Ceci fait en sorte qu'il y a peu de facteurs influençant les apports autres que l'érosion de sols, et implique que le temps de réponse du système est rapide et directement observable.

Pour la masse d'eau nord du fleuve St-Laurent, on retrouve la même corrélation entre les apports de Hg associé à la matière en suspension et les apports de λ bien que celle-ci soit

légèrement plus faible. Bien qu'il soit encore possible à une si grande distance du bassin-versant d'établir une relation entre les apports de Hg et ceux de λ , l'éloignement séparant le site de mesure du bassin-versant permet une dilution du signal par des apports divers de λ provenant du bassin-versant de la rivières des Outaouais et de ceux des tributaires de la rive nord du fleuve ou également de l'usine de traitement des eaux usées de la ville de Montréal, située à une cinquantaine de kilomètres en amont du Lac St-Pierre, dans le sillage de la masse d'eau nord du St-Laurent.

Dans le cas de la masse d'eau sud du fleuve, les apports de λ n'expliquent qu'environ la moitié des apports de Hg associé à la matière en suspension. Cette observation est probablement due à la taille gigantesque du bassin-versant drainé par la portion sud du fleuve St-Laurent qui fait en sorte que la M.O. terrigène et le Hg présents dans la colonne d'eau représentent une intégration spatio-temporelle d'apports divers non directement liés au lieu d'échantillonnage.

2.5 CONCLUSION

Dans le cadre de cette étude, l'utilisation des biomarqueurs de la lignine a permis de différencier les sols agricoles des sols forestiers en plus de différencier l'horizon organique de l'horizon inorganique à l'intérieur d'un même sol. Également, par une utilisation inédite des mêmes biomarqueurs, il a été possible de faire la démonstration que les apports de Hg associé à la matière en suspension dans l'écosystème du fleuve St-Laurent, et plus particulièrement au Lac St-Pierre, proviennent pour la grande majorité de l'érosion des sols agricoles des bassins-versants drainés par le fleuve et ses tributaires. De surcroît, ces apports de Hg surpassent les apports dus aux industries locales situées en bordure du fleuve, autant les apports actuels des industries (relativement faibles puisque contrôlés depuis l'instauration du Plan d'action St-Laurent en 1993 (Villeneuve et Rocheleau, 1999) mais également les apports anciens, sédimentés et remis en suspension par le brassage de sédiments, lors du passage de grands navires ou lors des opérations de dragage de la voie maritime (Loiselle *et al.*, 1997).

L'utilisation des biomarqueurs de la lignine a permis de tracer les apports de Hg provenant de l'érosion des sols agricoles du bassin-versant vers les milieux aquatiques en identifiant le processus de transport par lequel les contaminants sont transportés, soit le lien avec la M.O. terrigène lors de l'érosion des sols du bassin. Ces découvertes revêtent une importance majeure afin de justifier l'urgence des mesures à prendre visant à limiter l'érosion des sols agricoles et ainsi conserver les ressources halieutiques de la région du Lac St-Pierre.

2.6 REFERENCES

- COGEBY. 2006. Conseil de gestion du bassin-versant de la Yamaska. En ligne. <http://www.cogebby.qc.ca/document.htm>. Consulté le 7/1/1919.
- COGESAF. 2006. Conseil de gestion du bassin-versant de la rivière St-François. En ligne. <http://www.cogesaf.qc.ca/>. Consulté le 7/1/1919.
- Delisle, F., Gariépy, S., Bédard, Y. 1998. «Bassin-versant de la rivière Yamaska: l'activité agricole et ses effets sur la qualité de l'eau». Ministère de l'Environnement et de la Faune et St-Laurent Vision 2000. 124p.
- Dufour, C. 2005. «Les biomarqueurs de la matière organique terrigène dans l'étude de la contamination mercurielle des poissons». Mémoire de maîtrise, Université du Québec a Montréal, 44 p.
- Engstrom, D.R., Swain, E.B. 1997. «Recent declines in atmospheric mercury deposition in the upper midwest». *Environmental science & technology*, vol. 31, p. 960-967.
- Ertel, J.R., Hedges, J.I. 1984. «The lignin component of humic substances: Distribution among soil and sedimentary humic, fulvic and base-insoluble fractions». *Geochimica et cosmochimica acta*, vol. 48, p. 2065-2074.
- Ertel, J.R., Hedges J.I. 1985. «Sources of sedimentary humic substances: vascular plant debris». *Geochimica et cosmochimica acta*, vol. 49, p. 2097-2107.
- Ertel, J.R., Hedges J.I., Devol, A.H., Richey, J.E., Ribeiro, M. 1986. «Dissolved humic substances of the Amazon river system». *Limnology and oceanography*, vol. 31, no. 41, p. 739-754.
- Farella, N., Lucotte, M., Louchouart, P., Roulet, M. 2001. «Deforestation modifying terrestrial organic transport in the Rio Tapajos, Brazilian Amazon». *Organic geochemistry*, vol. 32, p. 1443-1458.
- Fitzgerald, W.F. 1995. «Is mercury increasing in the atmosphere? The need for an atmospheric mercury network (AMNET)». *Water air & soil pollution*, vol. 80, p. 245-254.
- Fitzgerald, W.F., Engstrom, D.R., Mason, R.P., Nater, E.A. 1998. «The case for atmospheric mercury contamination in remote areas». *Environmental science & technology*, vol. 32, no. 1, p. 1-7.
- Gofni, M.A., Hedges, J.I. 1992. «Lignin dimers: Structures, distribution and potential geochemical applications». *Geochimica et cosmochimica acta*, vol. 56, p. 4025-4043.

- Gofii, M.A., Hedges, J.I. 1995. «Sources and reactivities of marine-derived organic matter in coastal sediments as determined by alkaline CuO oxidation». *Geochimica et cosmochimica acta*, vol. 59, no. 14, p. 2965-2981.
- Gofii, M.A., Montgomery, S. 2000. «Alkaline CuO oxidation with a microwave digestion system: Lignin analyses of geochemical samples». *Analytical chemistry*, vol. 72, p. 3116-3121.
- Hedges, J.I., Mann, D.C. 1979. «The characterization of plant tissues by their lignin oxydation products». *Geochimica et cosmochimica acta*, vol. 43, p. 1803-1807.
- Hedges, J.I., Ertel J.R. 1982. «Characterization of lignin by gas capillary chromatography of cupric oxide oxidation products». *Analytical chemistry*, vol. 54, p. 174-178.
- Hedges, J.I., Ertel J.R. 1982. «Lignin geochemistry of a Late Quaternary sediment core from Lake Washington». *Geochimica et cosmochimica acta*, vol. 46, p. 1869-1877.
- Houel, S. 2003. «Dynamique de la matière organique terrigène dans les réservoirs boréaux». Thèse de doctorat, Université du Québec a Montréal, 111 p.
- Houel, S., Louchouart, P., Lucotte, M., Canuel, R., Ghaleb, B. 2005. «Translocation of soil organic matter following reservoir impoundment in boreal systems: Implications for in situ productivity». Revised and submitted to *Limnology and oceanography*,
- Lamarre, G. 2004. «Le sous-solage, le travail du sol et le chaulage». In: *Les journées horticoles régionales* (St-Rémi-de-Napierville). Ministère de l'agriculture, des pêcheries et de l'alimentation du Québec, Montérégie, Secteur ouest:
- Landry, B., Mercier, M. «Notions de géologie». Mont-Royal, Québec, Canada: Modulo éditeur; 92.
- Laplante, L., Choinière, L. 1954. «Étude pédologique des sols du comté d'Yamaska». Division des sols, Ministère de l'agriculture, Québec. 153 p.
- Lindqvist, O., Johanson K., Aastrup M., Anderson A., Bringmark L., Hovsenius G., Hakanson L., Iverfeld A., Meili M., Timm, B. 1991. «Mercury in the Swedish environment recent research on causes, consequences and corrective methods». *Water air & soil pollution*, vol. 1, p. 1-261.
- Loiselle, C., Fortin, G.R., Lorrain, S., Pelletier, M. 1997. «Le Saint-Laurent: dynamique et contamination des sédiments». Rapport thématique sur l'état du Saint-Laurent. Centre Saint-Laurent. Environnement Canada, Conservation de l'environnement, Région du Québec. 127 p.

- Louchouart, P., Lucotte, M., Canuel, R., Gagné, J.-P., Richard, L.-F. 1997. «Sources and early diagenesis of lignin and bulk organic matter in the sediments of the Lower St. Lawrence River Estuary and the Saguenay Fjord». *Marine chemistry*, vol. 58, p. 3-26.
- Louchouart, P., Lucotte, M., Mucci, A., Pichet, P. 1993. «Geochemistry of mercury in two hydroelectric reservoirs in Québec». *Canadian journal of fisheries & aquatic sciences*, vol. 50, p. 269-281.
- Louchouart, P., Lucotte, M., Farella, N. 1999. «Historical and geographical variations of sources and transport of terrigenous organic matter within a large-scale coastal environment». *Organic geochemistry*, vol. 30, p. 675-699.
- Lucotte, M., Mucci, A., Hillaire-Marcel, C., Pichet, P., Grondin, A. 1995. «Anthropogenic mercury enrichment in remote lakes of northern Québec (Canada)». *Water air & soil pollution*, vol. 80, p. 467-476.
- Mathieu, A. 2001. «L'agriculture revue et corrigée par Dame Nature». *L'Agora : des idées des débats*, vol. 8, no. 3, p. 11-14.
- MDDEP. 2006. «Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés, Annexe 2 : Les critères génériques pour les sols et pour les eaux souterraines». En ligne. http://www.mddep.gouv.qc.ca/sol/terrains/politique/annexe_2_tableau_1.htm. Consulté le 7/1/1920.
- Meili, M. 1997. «Mercury in lakes and rivers». In *Metal ions in biological systems*, sous la dir. de Astrid Sigel & Helmut Sigel (eds.), p. 21-51. New York: Marcel Dekker Inc.
- Mierle, G., Ingram, R. 1991. «The role of humic substances in the mobilization of mercury from watersheds». *Water air & soil pollution*, vol. 56, p. 349-357.
- Montgomery, S. 2000. «Cycle du mercure dans les réservoirs hydroélectriques et les lacs naturels boréaux tel que précisé par la caractérisation biogéochimique de la matière en suspension et du plancton». Thèse de doctorat, Université du Québec à Montréal, 260 p.
- Munthe, J., Bodaly, R.A., Branfireun, B.A., Driscoll, C.T., Gilmour, C.C., Harris, R., Horvat, M., Lucotte, M., Malm, O. 2007. «Recovery of mercury-contaminated fisheries». *Ambio*, vol. 36, no. 1, p. 33-44.
- Opsahl, S., Benner, R. 1995. «Early diagenesis of vascular tissues: Lignin and cutin decomposition and biological implications». *Geochimica et cosmochimica acta*, vol. 59, no. 23, p. 4889-4904.
- Pedneault, S. 1997. «Un lac dans le parcours du fleuve». En ligne. <http://www.cssh.qc.ca/projets/pointedu/Lac.Saint-Pierre/St-Pierre.html>. Consulté le 3/4/1915.

- Petit, S. 2006. «Source et devenir du mercure dans les lacs de la région minière de Chibougamau». Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Montréal, 52 p.
- Rondeau, B. 1993. «Qualité des eaux du fleuve St-Laurent 1985-1990». Environnement Canada. Conservation et Protection, Centre St-Laurent, Région de Québec. 163 p.
- Teisserenc, R., Houel, S., Lucotte, M., Dufour, C. 2006. «Characterization of soil organic matter of the boreal forest at the molecular level». Soumis a Organic geochemistry,
- Vane, C.H. 2003. «The molecular composition of lignin in spruce decayed by white-rot fungi (*Phanerochaete chrysosporium* and *Trametes versicolor*) using pyrolysis-GC-MS and thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide». International biodeterioration and biodegradation, vol. 51, p. 67-75.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le bilan des apports de Hg au Lac St-Pierre par les rivières St-François et Yamaska et le fleuve St-Laurent nous a permis de mettre en évidence les importantes quantités de Hg, autant particulaire que dissous, qui transitent par le Lac St-Pierre ainsi que la variation de ces apports dans le temps. Celles-ci varient en fonction de la concentration en matière en suspension et du régime hydrodynamique des tributaires et du fleuve St-Laurent. Il en résulte que les variations des apports de Hg sont beaucoup plus importantes dans les tributaires que dans le fleuve puisque le contrôle anthropique du niveau d'eau du fleuve atténue les variations de débit causées par les précipitations. Les deux tributaires du Lac St-Pierre considérés dans le cadre de cette étude, mais tout particulièrement la rivière Yamaska, montrent des concentrations de matière en suspension très élevées, conséquence directe de l'érosion des terres agricoles présentes sur une vaste partie des bassins-versant étudiés.

L'utilisation des biomarqueurs de la lignine nous a permis de faire la démonstration que la charge de Hg associée à la matière en suspension, notamment dans les tributaires, est fortement influencée par les pratiques agricoles. Les monocultures à grands interlignes, telles que la culture du maïs-grain, favorisent l'érosion hydrique et éolienne par le travail excessif du sol. Le Hg étant lié à la M.O. des sols, il est transporté vers le milieu aquatique dans le processus d'érosion. Il apparaît donc que la façon dont les terres agricoles sont présentement gérées, en regard de la protection des sols contre l'érosion, a un impact important sur la charge de Hg dans les milieux aquatiques des régions fortement agricoles.

Cependant, les importantes quantités de Hg qui transitent dans le Lac St-Pierre ainsi que la présence de nombreux milieux humides, favorisant la méthylation du Hg, ne se traduisent pas par une augmentation des concentrations de Hg dans les poissons. Un certain nombre d'explications ont été mises de l'avant afin d'élucider ce paradoxe. Celles-ci ont été présentées dans le cadre de cette étude ou ont été suggérées par d'autres travaux réalisés dans le contexte de l'étude de cas du Lac St-Pierre. Dans un premier temps, l'intensité du régime hydrodynamique pourrait faire en sorte que l'accumulation de matière en suspension et de Hg soit saisonnière et que ceux-ci soient remis en suspension et évacués vers l'aval lors de

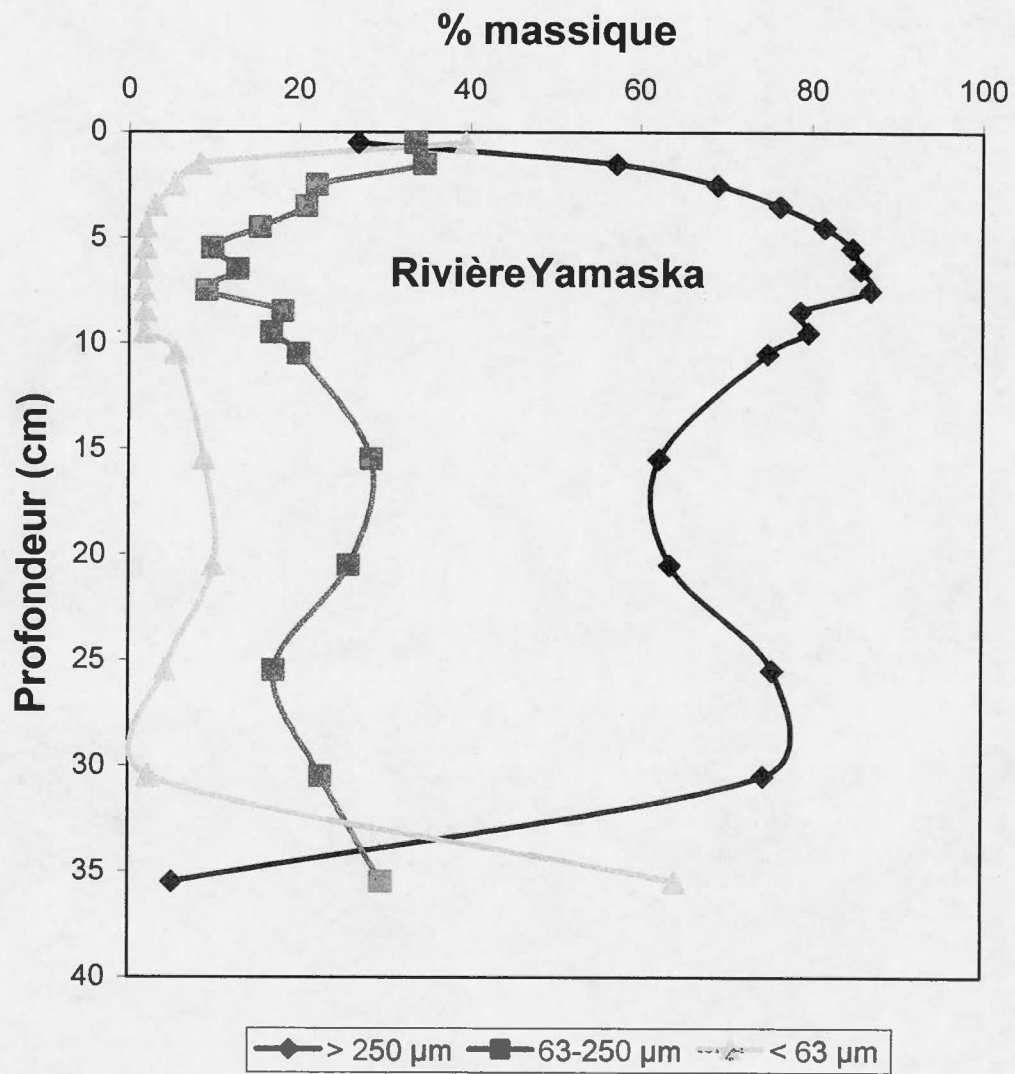
changement du régime hydrodynamique. Dans un deuxième temps, une fraction substantielle des apports de Hg se produisent au printemps et au début de l'hiver, c'est-à-dire à des périodes de débits élevés, limitant la possibilité de sédimentation et où le métabolisme est ralenti par les températures froides, limitant le transfert de méthylmercure dans la chaîne alimentaire. Enfin, la pêche intensive dans les milieux humides du Lac St-Pierre est les apports importants d'éléments nutritifs provenant du drainage des terres agricoles pourraient entraîner une accélération de la croissance chez les poissons, induisant un effet de biodilution du Hg dans la chaîne alimentaire.

En terminant, cette étude s'inscrit dans une large étude interdisciplinaire menée sous l'initiative COMERN et ciblait en particulier les variations et les sources des apports aquatiques de Hg du bassin-versant au Lac St-Pierre. La compréhension du cycle du Hg dans les milieux aquatiques d'eau douce et son impact sur les communautés riveraines, nécessite de telles études interdisciplinaires qui englobent tous les éléments du cycle du Hg. Cependant, la plupart des recherches dans ce domaine ne considèrent que les aspects relevant de la biogéochimie, ignorant ainsi des aspects importants tels que la bioaccumulation dans la chaîne alimentaire ou l'impact de la contamination en Hg des communautés riveraines, aspects cruciaux dans la compréhension de la façon dont le Hg affecte l'environnement et la santé humaine et dans notre capacité d'être en mesure de fournir toute l'information nécessaire aux consommateurs de poissons ainsi qu'aux preneurs de décisions.

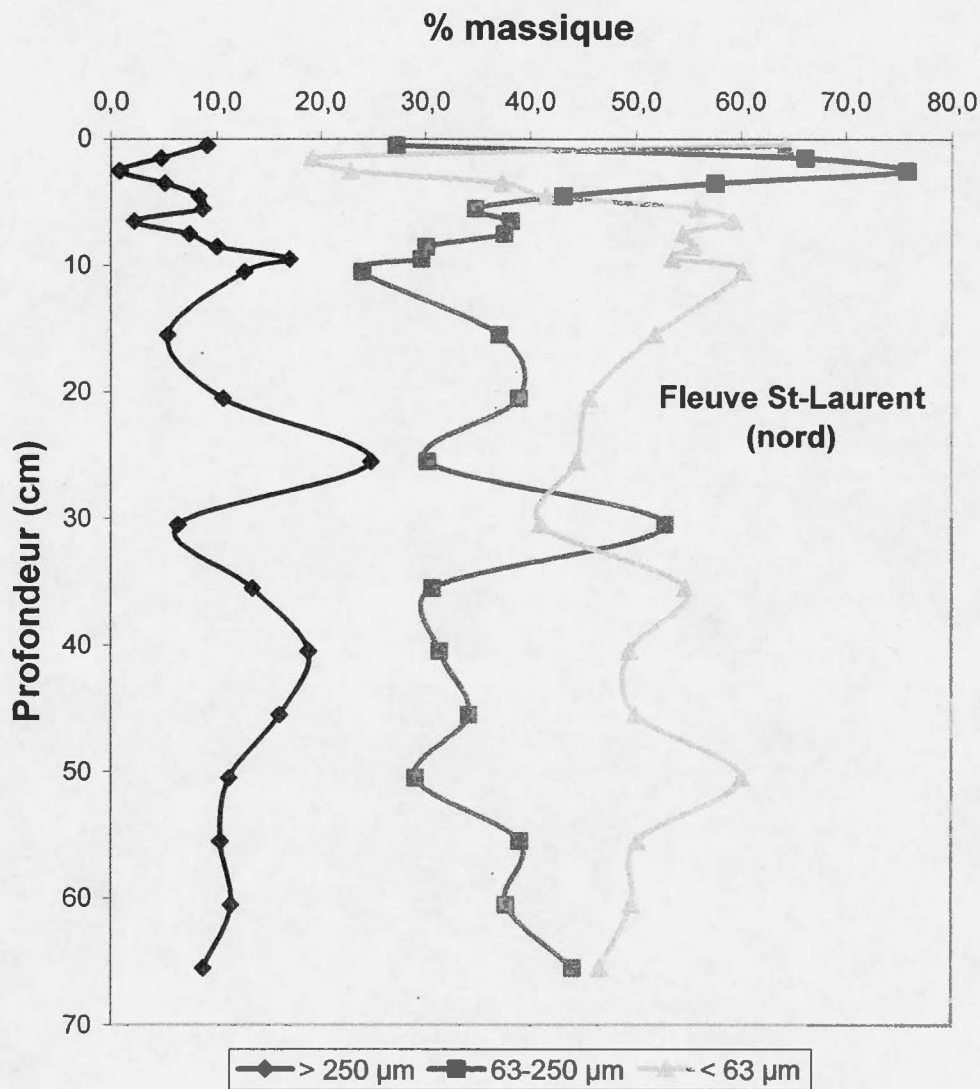
Annexe I

**Profils granulométriques des sédiments des rivières Yamaska et St-François, de fleuve
St-Laurent et de la Baie St-François**

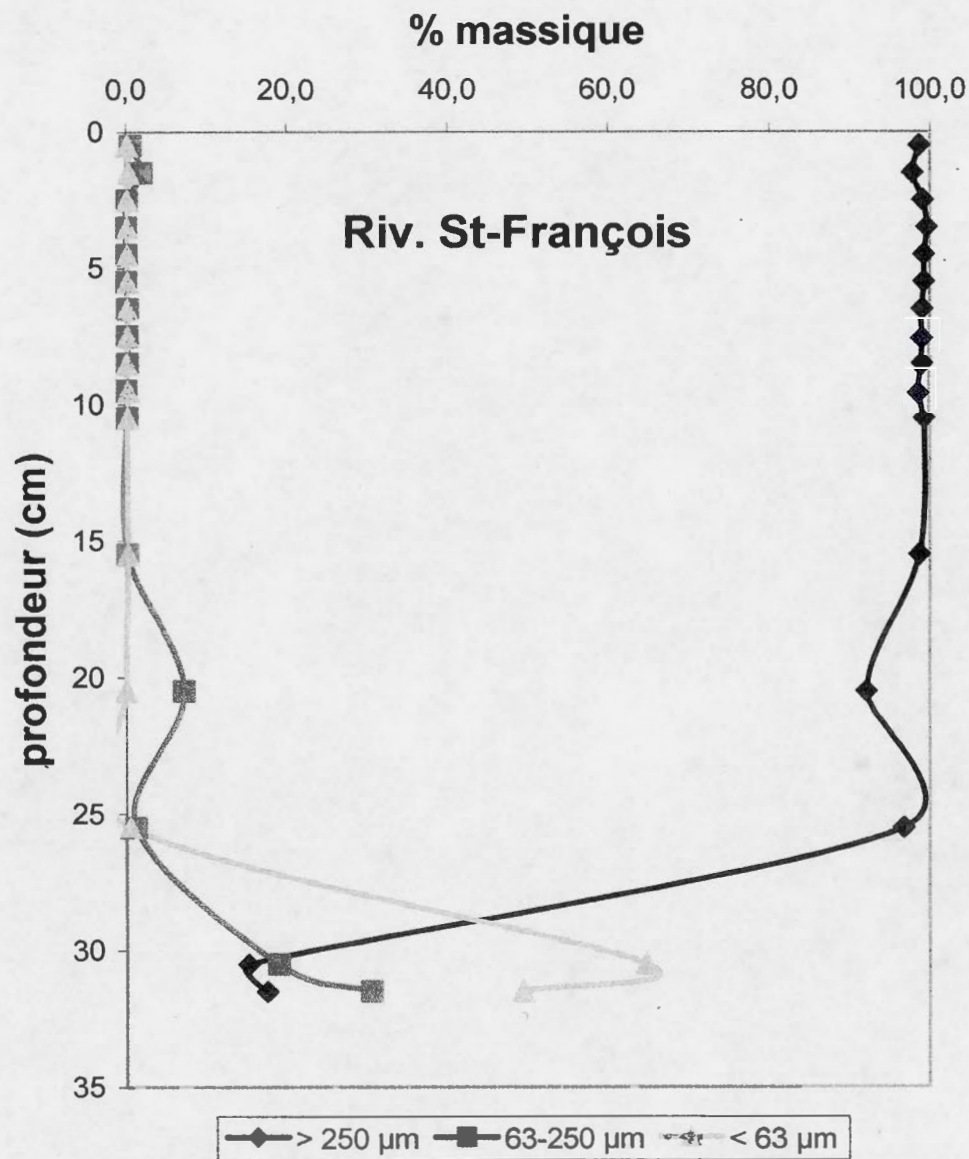
Granulométrie des sédiments de la rivière Yamaska à proximité de son embouchure



Granulométrie des sédiments de la du fleuve St-Laurent en amont du Lac St-Pierre



Granulométrie des sédiments de la rivière St-François à proximité de son embouchure



Granulométrie des sédiments de la baie St-François

