



Université de Montréal

**Bioconcentration des éléments traces dans les horizons de  
surface d'un sol forestier non-contaminé**

par Lara Munro

Département de géographie  
Faculté des Arts et Sciences

Mémoire présenté  
en vue de l'obtention du grade de Maîtrise  
en Géographie

Novembre 2018

© Lara Munro, 2018

## Résumé

Les patrons d'accumulation d'éléments traces dans les horizons de surface sont bien documentés et généralement associés à la présence de sources proximales. À fine échelle et en l'absence de sources locales, ces patrons d'accumulation se développent selon la végétation locale et les propriétés chimiques du sol. L'objectif de la recherche était de comprendre quel est le rôle de la végétation dans le développement des patrons de distribution de éléments traces à fine-échelle dans une forêt non-contaminée. Les sols ont été échantillonnés dans une parcelle de 1500 m<sup>2</sup> qui avait un gradient important dans la distribution de bouleaux jaunes (*Betula alleghaniensis* Britt.). La composition de la litière à chaque point d'échantillonnage et les concentrations de Ca, Cd, Mg, Mn, Pb et Zn ont été analysés pour les horizons F et B. Les feuilles vivantes des cinq espèces dominantes au site d'étude ont aussi été récoltées à la fin de la saison de croissance.

Les feuilles de bouleaux jaunes avaient jusqu'à 13 fois la concentration de Cd et Zn des autres espèces principales sur le site. Les analyses spatiales ont mis en évidence des patrons similaires dans la distribution de la litière de bouleau jaune et les concentrations de Cd et Zn dans l'horizon F. Pour ces deux éléments traces, des différences significatives ont été trouvées entre les aires de haute et de basse densité de bouleaux jaunes dans les horizons F et B. Dans l'horizon F, l'aire de haute densité de bouleaux avait des plus fortes concentrations de Cd et de Zn. Dans l'horizon B, une tendance inverse a été trouvée pour les deux éléments traces. L'absorption annuelle de ces deux éléments par chaque espèce a été estimée. Il a été possible de déterminer qu'au courant de quelques décennies, il serait possible pour les bouleaux jaunes de créer les différences

observées dans l'horizon B. Ces résultats soulignent l'importance des cycles biologiques sur l'accumulation d'éléments traces dans les sols forestiers non-contaminés.

**Mots-clés** : Bioconcentration, Éléments traces, *Betula alleghaniensis*, Cycles biologiques, Horizons organiques, Pluviólessivats

## **Abstract**

Large-scale trace element accumulation patterns in topsoil are well documented and often associated with nearby input sources. On a fine scale, and in the absence of a distinct source, these accumulation patterns develop according to local vegetation and the chemical properties of the soil. This project aimed to understand the role of vegetation in defining fine-scale trace element distribution patterns in the surface horizons of an uncontaminated forest. Fresh leaf samples were collected from dominant tree species at the end of the growing season. Soil samples were collected from a 1500 m<sup>2</sup> plot that had a strong gradient in the distribution of yellow birches (*Betula alleghaniensis* Britt.). The composition of leaf litter at each sampling point and the pH, organic matter content and the Ca, Cd, Mg, Mn, Pb, and Zn concentrations of the organic F and mineral B horizons were analysed.

Yellow birch leaves had up to 13 times the Cd and Zn concentrations of the other species on site. Spatial analyses found common distribution patterns between birch leaf litter and Cd and Zn concentrations in the F horizon. Significant differences exist between areas with a high and a low birch density for both elements in both horizons. In the F horizon, the high density area had higher concentrations of Cd and Zn. In the B horizon, an opposite trend was found for Cd and Zn. The yearly uptake of both elements for each species was estimated. Over a few decades, uptake by yellow birches could account for the observed differences in the B horizon. These results emphasize the role of biological cycling on trace element accumulation in the surface horizons of uncontaminated forest soils.

**Keywords:** Bioconcentration, Trace elements, *Betula alleghaniensis*, Biological cycling, Organic horizons, Throughfall

# Table des matières

Résumé.....	i
Abstract.....	iii
Table des matières.....	iv
Liste des tableaux.....	vi
Liste des figures.....	vii
Liste des sigles et abréviations.....	ix
Remerciements.....	xi
Introduction.....	1
Chapitre 1. Cadre théorique.....	3
1.1    La pédogénèse.....	3
1.2    La podzolisation.....	4
1.3    Les cycles biogéochimiques en milieu forestier.....	6
1.3.1  Entrées et sorties de nutriments.....	7
1.3.2  Impact de la végétation sur les cycles biogéochimique.....	11
1.4    Rétention et mobilisation des éléments traces dans le sol.....	13
1.4.1  Facteurs de rétention et de mobilisation des éléments traces.....	13
1.4.2  Profils verticaux des éléments traces dans les sols.....	15
1.5  Absorption des éléments traces par les plantes.....	17
1.5.1  Processus d'absorption.....	17
1.5.2  Variabilité et impact de l'accumulation par la végétation.....	20
1.6  Hypothèse et objectifs de recherche.....	22
Chapitre 2. Bioconcentration of Cd and Zn in the soils of an uncontaminated forest in the Quebec Laurentians.....	24
2.1  Avant-propos.....	24
2.2  Abstract.....	24
2.3  Introduction.....	24
2.4  Methodology.....	27
2.4.1  Study site.....	27
2.4.2  Field sampling.....	29

2.4.2.1 Tree leaf sampling.....	29
2.4.2.2 Soil horizon sampling .....	30
2.4.3 Laboratory analysis .....	31
2.4.4 Statistical analysis and interpolation maps .....	32
2.4.4.1 Litter (L) composition.....	32
2.4.4.2 Chemical properties of the F and B horizons.....	32
2.4.4.3 Relationships between the L and F horizons .....	33
2.4.5 Complementary biogeochemical data.....	34
2.5 Results.....	35
2.5.1 Location and morphometric properties of the trees .....	35
2.5.2 Chemical properties of the fresh tree leaves .....	36
2.5.3 Composition of the soil litter (L) horizon .....	39
2.5.4 Chemical properties of the F and B soil horizons.....	39
2.6 Discussion.....	44
2.6.1 Bioconcentration of Cd and Zn in the F horizon .....	44
2.6.2 Elemental concentrations in the B horizon .....	47
2.6.3 On the relationship between vegetation, the F horizon, and the B horizon.....	52
2.7 Conclusion .....	53
Chapitre 3. Discussion générale.....	55
3.1 Cycles de cadmium et de zinc dans les horizons de surface.....	55
3.2 Influence à long terme de la déposition atmosphérique de plomb.....	59
3.3 Accumulation des éléments traces dans l'horizon H .....	59
3.4 Perspectives de recherche .....	62
Conclusion .....	63
Bibliographie.....	65
<b>Annexe 1 : Patrons d'accumulation des éléments traces dans l'horizon H .....</b>	<b>i</b>
<b>Annexe 2 : Patrons d'accumulation du Cu, Ni et de la matière organique dans les horizons F, H et B .....</b>	<b>ii</b>

## Liste des tableaux

Table I. Number of trees within the sampling plot, the high <i>B. alleghaniensis</i> density area, and the low <i>B. alleghaniensis</i> density area and mean diameter at breast height, tree height and canopy ground surface projection for all tree species.....	36
Table II. Mean pH values and elemental concentrations of the fresh leaves of the five main tree species on the site.....	37
Table III. Mean pH, organic matter content, and Ca, Cd, Mg, Mn, Pb, and Zn concentrations in the F and B soil horizon samples across the whole sampling plot, and in the high and low <i>B. alleghaniensis</i> density areas.....	42
Table IV. Mean Cd, Mg, Mn, and Zn standing pool in the first 30 cm of the B horizon, annual litterfall flux and annual throughfall fluxes in the high and low <i>B. alleghaniensis</i> density areas, and the estimated time required to account for the elemental difference in the B horizon between the high and low <i>B. alleghaniensis</i> density areas. ....	49



## Liste des figures

Figure 1.	Profil type d'un podzol humo-ferrique des Basses-Laurentides du Québec.....	5
Figure 2.	Flux et réservoirs de Ca dans le bassin-versant expérimental Hubbard Brook, NH. Les données sont en mol ha <sup>-1</sup> ou mol ha <sup>-1</sup> yr <sup>-1</sup> pour la période comprise entre 1987-1992 .....	7
Figure 3.	Concentrations en ions majeurs dans les nuages, les précipitations, le pluviollessivat, les horizons LFH, les horizons A+Bhf et l'horizon Bf dans la montagne Whiteback, NY.....	9
Figure 4.	Comparaison du contenu en Pb dans l'essence, dans les précipitations et dans le sol forestier au bassin-versant expérimental Hubbard Brook, NH.....	10
Figure 5.	Mobilité des ions dans le sol selon le pH du sol.....	14
Figure 6.	Distribution verticale du P, C, N, capacité d'échange cationique, K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , sulfate (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), Cl <sup>-</sup> dans le premier mètre d'un sol.....	16
Figure 7.	Concentration de certains ET extractibles à l'acide nitrique (HNO <sub>3</sub> ) selon leur profondeur.....	17
Figure 8.	Localisation des ET suite à leur absorption par les racines .....	18
Figure 9.	Voie de transport et de séquestration des éléments traces à l'interface plante-sol chez les espèces tolérantes .....	19
Figure 10.	Location and elevation map of the Hermine experimental watershed.....	28
Figure 11.	Position of the 90 sampling points in the sampling area .....	30
Figure 12.	Boxplot distribution of the elemental concentrations and pH values of fresh leaves from the five main tree species at the site.....	38
Figure 13.	Interpolation maps of the relative contribution of the five main tree species to the total identifiable fraction of the leaf litter. ....	40
Figure 14.	Interpolation maps for Ca, Cd, Mg, Mn, Pb, and Zn concentrations and pH values in the F and B soil horizons .....	41
Figure 15.	Fractional variation partitioning for Ca, Cd, Mg, and Zn concentrations in the F horizon between significant explanatory variables: pH, % <i>B. alleghaniensis</i> leaves in the L horizon, distance-based Moran's eigenvector maps, and organic matter.....	43
Figure 16.	Solution pH and Cd, Mg, Mn and Zn concentrations in the throughfall collected under two <i>A. saccharum</i> and two <i>B. alleghaniensis</i> dominated stands between May and November 2006 at the Hermine catchment .....	50

Figure 17. Apports de Cd et de Zn associés à la litière foliaire et aux pluviollessivats sous *B. alleghaniensis* et *A. saccharum* au bassin-versant de l'Hermine..... 57

## Liste des sigles et abréviations

Al: Aluminium

ANOVA: Analysis of Variance

AP : *Acer pennsylvanicum* (Érable de Pennsylvanie)

AR : *Acer rubrum* (Érable rouge)

AS : *Acer saccharum* (Érable à sucre)

BA : *Betula alleghaniensis* (Bouleau jaune)

C: Carbone

Ca: Calcium

Cd: Cadmium

Cu: Cuivre

dbMEM: Distance-based Moran's Eigenvector maps

DOC : Carbone organique dissout

EB : Contenu élémentaire de l'horizon B

EL : Flux élémentaire dans la litière

ET : Élément trace

EThr : Flux élémentaire dans les pluviocessivats

Fe : Fer

FG : *Fagus grandifolia* (Hêtre à grandes feuilles)

H : Hydrogène

Mg : Magnésium

MO : Matière organique

Mn : Manganèse

N : Azote

Ni : Nickel

OM : Matière organique (pour *organic matter*)

Pb : Plomb

TE : Élément trace (pour *trace element*)

Zn : Zinc

*Forget your perfect offering – Leonard Cohen*

# Remerciements

Voici donc le résultat de plus de six ans passés au département de géographie de l'UdeM et quelle aventure ça a été! Je suis incroyablement reconnaissante envers toutes les personnes que j'ai connu au cours du cheminement. J'aimerais tout de même dire un énorme merci à mon directeur d'études, François Courchesne pour ta patience, tes conseils et ton support au courant de ces dernières années. Je suis incroyablement reconnaissante que tu m'aies pris en charge pour un stage en fin de baccalauréat et de m'avoir guidé et encouragé jusqu'à ce que je me rende à la fin d'une maîtrise (voire jusqu'à un début de doctorat!). Merci pour tout! Un très gros merci à Andréanne Lemay et Simon Lebel-Desrosiers pour votre temps et aide lors des divers aller-retours d'échantillonnage, de cartographie d'arbres et jeux de Blokus à l'Hermine. Un autre gros merci à Julien Arsenault pour ton aide et tes conseils pour tout ce qui était travail de laboratoire. J'aimerais aussi exprimer ma gratitude envers tout le monde qui ont fait partie de mon réseau de support au courant de cette aventure de 2-3 ans. Premièrement mes colocs, Camila, Jeimy, Jessica, Lucile, Kelly et Maurice, je ne sais pas comment exprimer à quel point ça a été un plaisir de vivre avec des personnes aussi fantastiques et compréhensives de mon cheminement de recherche. Aussi, mes voisins et voisines, de maison – Alexe, et de laboratoire – toutes les personnes qui résident au 206 : Andy, Philippe, Julien, Léa, Evrard, Jules, Jordan, Julie, Julie et Olivier (j'en oublie sûrement, vous êtes vraiment une belle grosse gang!) - merci pour toutes les salutations de cadre de porte et de m'avoir adopté dans votre vie sociale de labo. Une mention aussi pour les personnes qui ont participé à une variété d'activités à l'extérieur de l'université – Liz, Lindsay et tous les Guides & Pathfinders de Milton Park ainsi que tout le monde qui était impliqué de près ou de loin au groupe C-Vert VSMPE – merci d'avoir fait partie des activités qui me rappelaient que le monde est plus gros que l'école. Un très grand merci à ma famille, qui non-seulement m'endure mais me supporte dans l'aventure de l'école depuis déjà plus de vingt ans. Enfin, ce mémoire n'aurait probablement pas été possible sans avoir eu accès à des services de santé mentale, heureusement c'est quelque chose dans lequel on investit.

# Introduction

L'étude des éléments traces (ET) dans l'environnement a pris une grande importance au courant de la deuxième moitié du XX<sup>e</sup> Siècle, tandis que des concentrations élevées de ceux-ci ont commencé à être associées à un grand éventail de maladies humaines (Sparks, 2001). L'accumulation de ces éléments, tels le plomb (Pb) et le cadmium (Cd), est liée au développement de certaines formes de cancer ainsi que des troubles neurologiques et squelettiques. Ces accumulations ont été reliées à leur présence dans les déchets industriels, les émissions de produits pétroliers, les terres à proximité de résidences ainsi que la nourriture (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). La présence de ET dans les sols présente des risques à plusieurs niveaux : l'exposition directe au sol contaminé et la consommation de produits agricoles et animaliers qui y ont été exposés. Ainsi, il est important de comprendre la répartition des ET dans le sol et les processus qui régulent leur dispersion.

Les ET sont définis selon leur concentration dans la croûte terrestre, soit à des concentrations inférieures à 1000 mg kg<sup>-1</sup> (Alloway, 2013a). À une échelle régionale, il existe une variation spatiale importante dans la distribution de ces éléments liée à la lithologie. Au niveau du sol, deux autres processus influencent la distribution et le contenu en ET : les processus pédogéniques et anthropogéniques. Les processus pédogéniques réfèrent aux processus d'évolution d'un sol, dont l'érosion du matériel parental, la rétention des éléments sur les particules du sol, la mobilisation des éléments dans la solution de sol et les transports effectués par la végétation ainsi que les autres organismes vivants. Les processus anthropogéniques comprennent l'ensemble d'activités humaines qui transforment et modifient la distribution des éléments terrestres, dont l'extraction minière, l'enfouissement de déchets, l'utilisation de fertilisants et pesticides en agriculture ainsi que les rejets dans les cours d'eau. Bien que l'activité humaine joue un rôle important dans la distribution des ET, plusieurs cycles naturels jouent un rôle déterminant dans leur distribution (Reimann et al., 1998).

Étant donné la diversité des propriétés chimiques des ET, leurs cycles biogéochimiques naturels sont régulés par des processus de manière non uniforme. Certains moteurs importants de ces cycles sont la matière organique (MO), les organismes vivants, les particules fines du sol et les oxydes de fer (Fe), aluminium (Al), et manganèse (Mn) (Kabata-Pendias, 2010). La végétation

représente un élément important de ce cycle, étant donné son rôle dans la mobilisation des éléments, leur extraction, leur accumulation dans leurs tissus ainsi que leur réintroduction dans le sol lors de la décomposition de la litière. Il existe une gamme de niveaux de tolérance et d'extraction entre les différentes espèces végétales. Certaines sont reconnues comme étant très sensibles à la contamination tandis que d'autres sont dites hyperaccumulatrices, car elles tolèrent et absorbent de grandes quantités de ET, tel est notamment le cas de *Brassica juncea* Czern. (Pilon-Smits, 2005). Ces différences de capacité d'accumulation ont des répercussions sur les propriétés chimiques du sol sur lequel ils se trouvent, notamment lors de la croissance et suite à la décomposition de la litière. L'étude au cœur de ce projet vise à comprendre quel est le rôle d'une espèce, le bouleau jaune (*Betula alleghaniensis* Britt.), sur le contenu en ET du sol, et, plus particulièrement, des horizons organiques de surface (LFH).

# Chapitre 1. Cadre théorique

L'objectif global de l'étude est de déterminer l'influence d'une espèce d'arbres, *B. alleghaniensis*, sur le contenu en ET du sol et, plus globalement, sur ses propriétés chimiques. À cette fin, un cadre théorique est proposé afin de présenter brièvement : 1) les processus de formation des sols et, plus spécifiquement, 2) des podzols, 3) les flux élémentaires en milieux forestiers et le rôle de la végétation sur ces flux, 4) les conditions du sol qui permettent la mobilisation ou la rétention des ET et, enfin, 5) les processus d'absorption des ET par les plantes. Ceci permet de mieux définir dans quelle mesure une espèce d'arbres jouera un rôle sur la distribution des ET dans un sol forestier.

## 1.1 La pédogénèse

Les variations globales dans la distribution et la morphologie des sols peuvent être attribuées aux conditions dans lesquels ils se sont développés. Ces conditions relèvent de cinq facteurs qui sont décrits par l'équation de Jenny (1941) :

$$S=f(\text{cl}, \text{o}, \text{r}, \text{p}, \text{t})$$

Le sol (S) s'est développé à partir des interactions entre le climat (cl), les organismes vivants (o), le relief (r), le matériel parental (p) et le temps (t). Le climat joue un rôle primordial dans le développement d'un sol en tant que régulateur de la température et de l'apport en eau. D'une part, la température régule la vitesse des réactions chimiques ainsi que l'activité microbienne de dégradation de la MO. D'autre part, les variations saisonnières de température, particulièrement les cycles de gel-dégel, ont des répercussions sur les caractéristiques physiques du sol ainsi que son biote. La forme des précipitations a aussi une influence sur leur chimie et leurs interactions avec le sol ; une augmentation de la concentration en potassium (K) a notamment été observée dans la neige entre sa chute et sa fonte. Cette augmentation proviendrait d'un lessivage graduel des nutriments contenus dans la litière vers la neige (Likens, 2013). La fréquence, l'abondance et la forme des précipitations ont, quant à eux, un impact direct sur la fraction non solide d'un sol. D'une part, le régime hydrique influence l'activité des organismes aérobies et



l'évapotranspiration. D'autre part, l'hydrologie joue un rôle crucial pour le mouvement et la solubilisation des nutriments et des particules.

Le relief joue un rôle fondamental dans le développement de patrons de lessivage et d'accumulation de particules ainsi que l'exposition de la surface. Le matériel parental inclut la roche-mère ainsi que les dépôts glaciaires et constitue le substrat à partir duquel le sol se développe. L'influence du matériel parental est particulièrement importante au début de la pédogénèse et diminue tandis que le sol est exposé aux autres facteurs (Chadwick, Derry, Vitousek, Huebert, & Hedin, 1999 ; Vitousek, 2004). L'action de l'ensemble des facteurs peut être considérée sur une variété d'échelles temporelles : le temps représente ainsi un facteur de développement d'un sol ainsi que la matrice au sein de laquelle les autres facteurs interagissent.

Les organismes vivants incluent la végétation, microorganismes, bactéries, insectes, mammifères et humains. Le biote joue un rôle crucial dans le transport des particules au sein d'un profil. Les macroorganismes sont à l'origine de bioturbations qui permettent le mouvement vertical et latéral de particules suite à leur passage (Paton, Humphreys, & Mitchell, 1995). Les microorganismes permettent la fixation de nutriments, la décomposition de la MO et modifient les propriétés chimiques du sol à une microéchelle. La végétation est responsable de transferts verticaux de la matière à travers leur absorption, leur transformation in situ et leur réintroduction suite à la décomposition de leurs organes (Binkley, 1995).

## **1.2 La podzolisation**

Les podzols sont des sols acides qui se développent dans les climats tempérés humides au sein desquels il y a des conditions propices à une accumulation de la MO à la surface. Les podzols sont définis par la présence d'un horizon minéral éluvial (Ae) sous la MO, suivi d'un horizon minéral d'accumulation (B podzolique) (voir figure 1). Cet horizon B est caractérisé par un enrichissement en Fe et Al et souvent aussi en silice (Si) et carbone (C) organique. Ces horizons témoignent d'un processus de mobilisation du Fe et Al dans l'horizon Ae, leur transport vers le bas et leur précipitation dans l'horizon B (Buurman & Jongmans, 2005). L'enrichissement en Fe et en C organique s'observe sur la figure 1 par la présence d'un horizon rouge foncé (Bhf) suivi par un grand horizon Bf rouge, enrichi en Fe. Cette distribution des

oxydes de Fe et Al, MO et C organique dans le sol aura aussi une influence sur la distribution des autres éléments présents dans le sol avec lesquels ils ont des interactions chimiques.

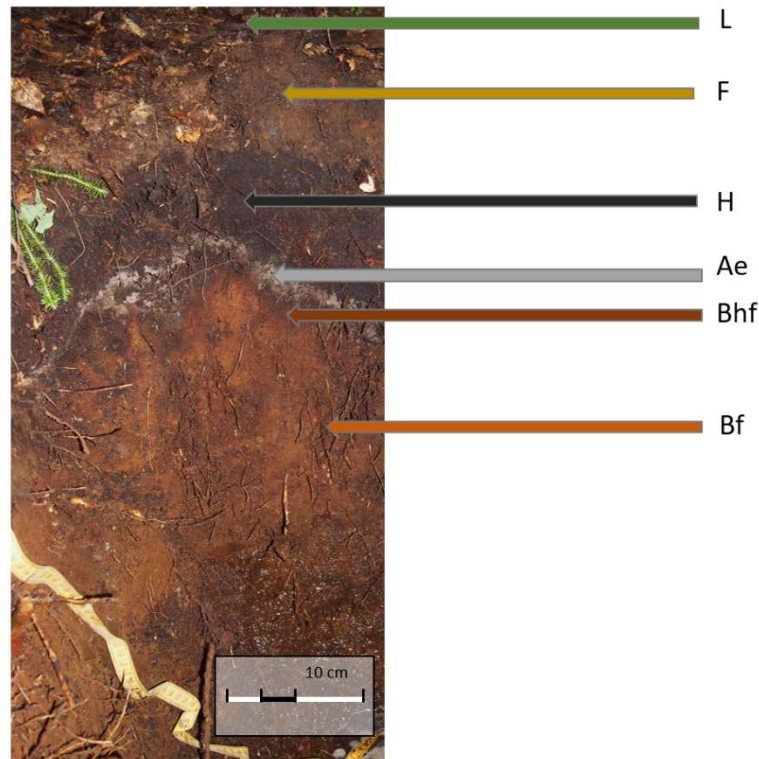


Figure 1. Profil type d'un podzol humo-ferrique des Basses-Laurentides du Québec

La formation du podzol repose sur la dissolution des minéraux de l'horizon Ae par des acides organiques, tel l'acide fulvique. Ces minéraux dissous seront ensuite transportés vers les horizons plus en profondeur où ils seront précipités (Lundström, van Breemen, & Bain, 2000). Trois théories principales ont été proposées pour expliquer cette migration des éléments de l'horizon Ae vers l'horizon B podzolique. Elles impliquent principalement la formation de complexes ou de minéraux entre les oxydes de Fe et Al, la MO et/ou le Si présent dans les sols minéraux. Une fois transportés dans l'horizon B, les complexes se précipitent soit à travers l'atteinte d'un point de saturation d'Al ou Fe (Browne, 1995 ; McKeague, Ross, Gamble, & Mahaney, 1978), soit sur de la MO (Anderson et al., 1982), soit sur les minéraux formés dans cet horizon (Ugolini & Dahlgreen, 1987). Les divergences entre ces théories reflètent la diversité

d'écosystèmes propices à la formation de podzols, les matériaux parentaux sur lesquels ils se développent ainsi que la diversité de sous-catégories de podzols. Des amendements à ces théories ont aussi été proposés afin de tenir compte du rôle des microorganismes et des racines ainsi que de leurs apports lors de leur décomposition (Buurman & Jongmans, 2005).

### **1.3 Les cycles biogéochimiques en milieu forestier**

La biogéochimie traite des échanges d'éléments chimiques qui se produisent entre quatre compartiments : l'atmosphère, la biosphère, la lithosphère et l'hydrosphère (Adriano, 2001a; Likens 2013). La figure 2 résume les échanges de calcium (Ca) qui se produisent entre ces compartiments en milieu forestier. Dans cette figure, chaque compartiment est sous-divisé en réservoirs (« pools », encadrés gris), selon leur nature. Les flux entre ces réservoirs ainsi que leurs contenus moyens sont calculés pour la période comprise entre 1987 et 1992.

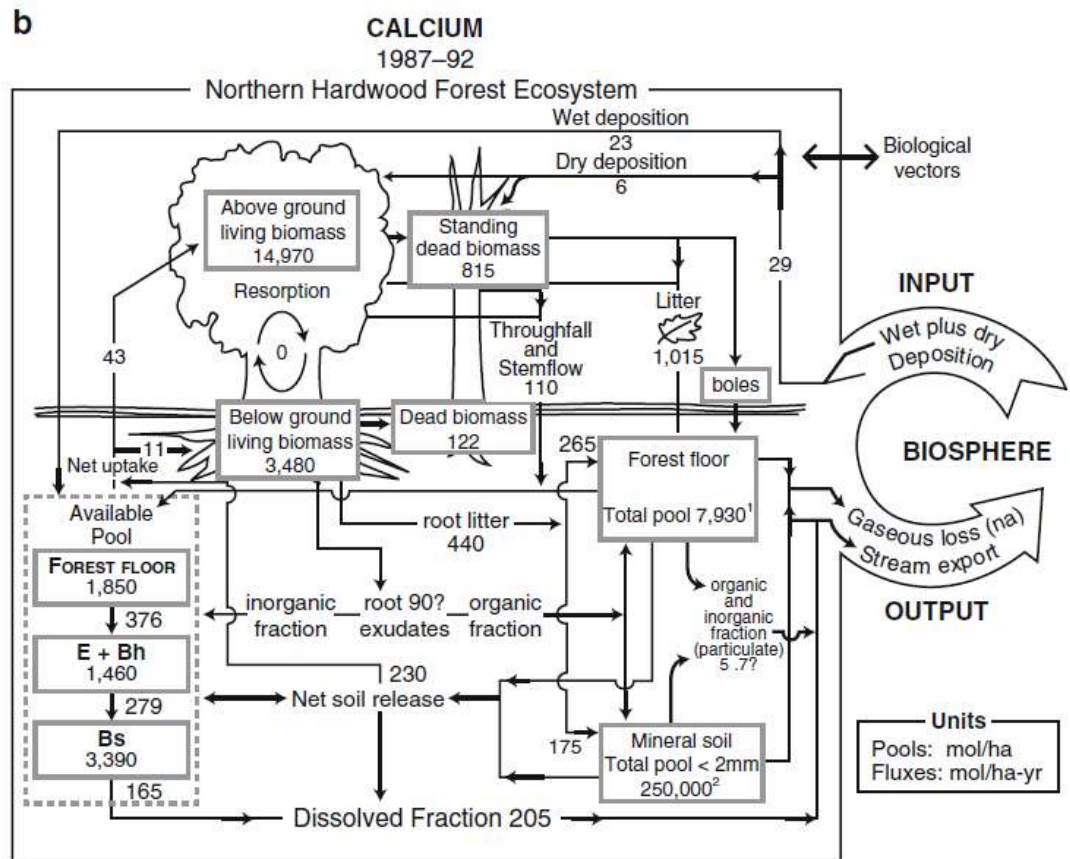


Figure 2. Flux et réservoirs de Ca dans le bassin-versant expérimental Hubbard Brook, NH. Les données sont en mol ha<sup>-1</sup> ou mol ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup> pour la période comprise entre 1987-1992. Selon la classification américaine des sols, l'horizon E désigne l'horizon Ae, Bh dés désigne un horizon Bh et l'horizon Bs désigne un horizon Bf. Source : Likens 2013

### 1.3.1 Entrées et sorties de nutriments

Dans un milieu non perturbé directement par l'activité humaine, deux sources sont principalement responsables des entrées nettes de particules : l'altération du matériel parental et la déposition atmosphérique. Les sorties proviennent des processus de lessivage vers les cours d'eau et l'eau souterraine, l'érosion éolienne et la volatilisation des éléments. L'altération du matériel parental comprend les processus de décomposition chimique des minéraux primaires qui composent le substrat. Cette altération permet la libération de cations incorporés dans les minéraux primaires et dorénavant dissous dans la solution de sol (Alloway, 2013b). Cette altération modifie aussi la structure des minéraux, permettant la formation de minéraux

secondaires, qui peuvent, par la suite, être altérés à leur tour et relâcher des ions dans la solution de sol (Likens, 2013; Vitousek, 2004). Les dépôts atmosphériques peuvent être divisés en plusieurs catégories selon leur origine et leur forme. Les dépôts secs comprennent l'ensemble des particules qui sont déposées sous forme solide ou impactées en phase gazeuse. Ces particules proviennent d'une variété de sources qui peuvent être situées à des centaines de kilomètres de leur destination (Adriano, 2001b ; Vitousek, 2004). Les précipitations comprennent l'ensemble des dépôts liquides qui atteignent la surface du sol en provenance de l'atmosphère. En milieu forestier, environ 85% des précipitations se rendent au sol, le restant s'évapore ou est absorbé à même les feuilles (Likens 2013). Les précipitations qui se rendent au sol peuvent être divisés en trois catégories selon l'interception par les arbres : le pluviollessivat, qui est intercepté et modifié par la canopée, le ruissellement sur le tronc et la précipitation incidente, qui n'a pas été interceptée par la végétation. La figure 3 illustre la différence de concentration de quelques ions entre la concentration dans les nuages, les précipitations, les pluviollessivats ainsi que dans trois horizons du sol. Il est possible d'observer un enrichissement en nutriments tel le chlore (Cl), magnésium (Mg), sodium (Na), Ca, et K, qui proviennent des dépôts secs et de la respiration végétale (Friedland & Miller, 1999). Les concentrations élémentaires dans les pluviollessivats demeurent généralement bas lorsque comparé aux tissus végétaux, néanmoins, selon la masse de précipitation locale, ils peuvent représenter une source significative de nutriments (Huang et al., 2011; Friedland & Miller, 1999). L'enrichissement est aussi généralement accompagné par une réduction d'ions  $H^+$ , retenus et neutralisés dans la canopée (Adriaenssens et al., 2012 ; De Schrijver et al., 2008). La composition de la canopée influence la quantité de précipitations qui se rendent au sol ainsi que la chimie des pluviollessivats. Les conifères retiennent généralement des plus grandes quantités d'eau que les feuillus étant donné la forme de leur canopée et de leurs épines. Ceci modifie les patrons de chute des précipitations, ce qui cause notamment des sols plus secs (Augusto et al., 2015).

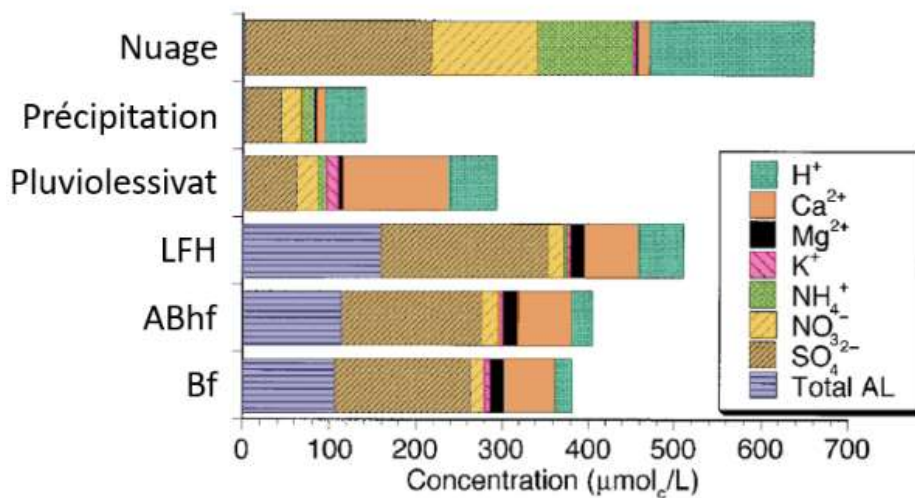


Figure 3. Concentrations en ions majeurs dans les nuages, les précipitations, le pluiolessivat, les horizons LFH, les horizons A+Bhf et l'horizon Bf dans la montagne Whiteback, NY. Source: Friedland & Miller, 1999

L'activité humaine joue un rôle déterminant dans la composition chimique des dépôts atmosphériques et, en conséquence, sur les profils d'éléments dans le sol. Le contenu en Pb des dépôts atmosphériques et des horizons organiques constitue un cas type de la corrélation positive entre ces deux variables. La figure 4 présente la mesure du contenu en Pb dans l'essence, les précipitations et le sol forestier au bassin-versant expérimental Hubbard Brook, NH. Suite au retrait du Pb dans l'essence au courant des années 1970 il y a eu une réduction de son contenu atmosphérique, qui s'observe aussi dans les horizons de surface (Gélinas, Lucotte, & Schmit, 2000 ; Johnson, Siccama, Driscoll, Likens, & Moeller, 1995 ; Pratte, Mucci, & Garneau, 2013). L'influence des dépôts atmosphériques sur la composition chimique du sol s'observe aussi à travers l'analyse de leurs profils verticaux et leur distribution horizontale, d'une part, un enrichissement peut être observé à la surface. D'autre part, des accumulations peuvent être observées près de leurs sources, dont les centres d'activité minière (As, Pb, Zn) ou industrielle (Sb, Cd, Cr, Cu, Mo) et les côtes, où l'atmosphère est enrichie par les embruns marins (Br, Cl, iode (I), Mg, Na) (Reimann, Banks, & Kashulina, 2000; Reimann et al., 1998 ; Richardson, Friedland, Engerbretson, Kaste, & Jackson, 2013 ; Sucharovà et al., 2012).

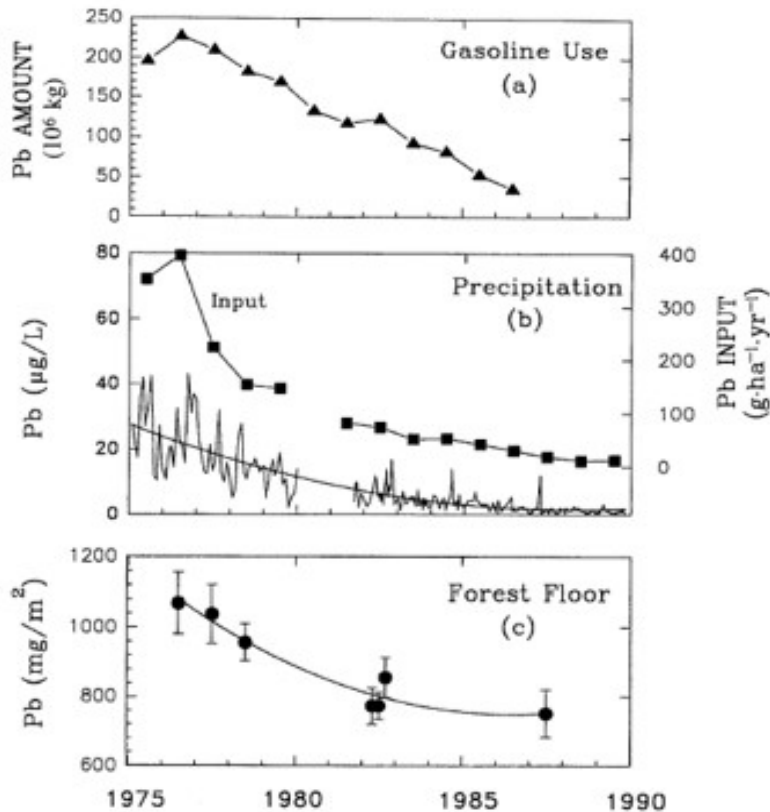


Figure 4. Comparaison du contenu en Pb (a) dans l'essence, (b) dans les précipitations et (c) dans le sol forestier au bassin-versant expérimental Hubbard Brook, NH. Source: Johnson et al., 1995

Les sorties de nutriments sont en grande partie reliées au régime hydrologique local. Le processus de lessivage se produit lorsque les nutriments sont solubilisés dans l'eau et entraînés vers les cours d'eau ou les horizons plus profonds. Ainsi, lors de périodes de crues, il est possible d'observer des plus grandes pertes de nutriments lors du calcul du bilan nutritif (Likens, 2013). Ce lessivage est aussi affecté par l'acidité des précipitations et de leur composition chimique ; cette acidité a été notamment liée à des déficiences en Ca et Mg (Augusto, Ranger, Binkley, & Rothe, 2002). Les sorties peuvent aussi provenir de processus d'érosion éolienne, qui se produisent tandis que des particules solides sont entraînées par le vent à partir de la surface du sol. Enfin, la volatilisation est aussi responsable de la sortie d'éléments du système. Ce processus implique le changement des éléments de la phase solide à la phase gazeuse avec l'aide de microorganismes (P. M. Huang, 2007). La volatilisation n'affecte pas l'ensemble des

éléments présents dans le sol, mais constitue néanmoins une sortie pour le sélénium (Se), l'As, le mercure (Hg), le soufre (S), et l'azote (N) (Bothe, 2011; Wenzel, 2013).

### **1.3.2 Impact de la végétation sur les cycles biogéochimique**

Le rôle de la végétation peut être décomposé en deux actes principaux : la mobilisation et le retrait d'éléments à travers leur absorption et leur retour lors de la décomposition de la litière. Ces retraits et ajouts d'éléments ainsi que leur recyclage peuvent être regroupés sous le terme « pompe vasculaire » (Goldschmidt, 1937 ; Sucharovà et al., 2012).

L'absorption des nutriments par les plantes peut être considérée comme une sortie temporaire du sol. Ceux-ci sont absorbés au niveau de la racine et transloqués vers les organes aériens de la plante, selon leurs besoins spécifiques. Par exemple, les chloroplastes ont des besoins accrus en Mg afin de produire de la chlorophylle et donc effectuer la photosynthèse (Shaul, 2002). Des enzymes et des acides aminés sont ainsi produits par la plante afin d'en assurer l'absorption et le transport dans les feuilles, ce qui provoque leur transport vers la racine et, en conséquence, une concentration de nutriments limitants dans la rhizosphère (Jobbágy & Jackson, 2001). Ces processus sont aidés par l'activité de microorganismes en symbiose avec les plantes, notamment les champignons mycorhiziens et les bactéries. En échange d'un environnement enrichi en exsudats racinaires, les microorganismes effectuent un transport et une transformation de nutriments pour la plante (Gadd, 2007).

L'impact spécifique de la végétation sur les mouvements verticaux de nutriments est hautement variable. D'une part, la taille et la profondeur des racines influencent l'aire d'absorption des éléments et d'autre part, les besoins nutritifs sont hautement variables (Jackson et al., 2000 ; Jobbágy & Jackson, 2004). Augusto et al (2015) ont comparé la répartition des nutriments dans le sol sous le couvert de conifères et de feuillus et ont observé des entrées de nutriments plus importants sous les premières tandis que la présence de feuillus était associée à une augmentation de la vitesse du recyclage de nutriments, c'est-à-dire leur réabsorption suite à la décomposition de la MO.

Suite à la croissance des plantes et la chute subséquente de la litière, la décomposition de la MO morte constitue un ajout important d'éléments dans le sol. À travers l'action de microorganismes détritivores les éléments contenus dans la litière sont minéralisés, donc retournés dans le sol



sous forme inorganique (Likens, 2013). La litière peut être considérée comme une réserve à partir de laquelle les éléments peuvent être réabsorbés par la végétation ou retriés du système. La décomposition de la litière est aussi responsable des ajouts de composés organiques, qui jouent notamment un rôle dans la rétention et la mobilisation d'éléments dans le sol (Gosz, Likens, & Bormann, 1973 ; Van Nevel et al., 2014 ; Young, 2013).

La vitesse de décomposition de la litière est affectée par le travail des microorganismes détritvires ainsi que ses propriétés physico-chimiques. Dans un premier temps, les propriétés du sol doivent être propices au travail des détritvires. Ainsi, la température ambiante joue un rôle primordial sur la décomposition de la litière étant donné que ces microorganismes sont peu actifs en milieux froids. De plus, le niveau d'oxygénation doit être suffisant pour la respiration des détritvires; la décomposition en milieu anoxique est possible mais elle se produit beaucoup plus lentement. Le niveau d'humidité du sol doit tout de même être suffisant pour permettre la dissolution des cations et le maintien de la vie microbienne. Enfin, le pH du sol influence la nature des microorganismes présents dans le sol ainsi que la solubilisation des ions contenus dans la litière (Likens, 2013; Berg & McLaugherty, 2014).

En ce qui concerne les propriétés de la litière elle-même, la vitesse de décomposition est réduite lorsque la litière est riche en ET, étant donné que celles-ci peuvent être toxiques pour les décomposeurs (Johnson & Hale, 2004; Laskowski, Maryański, & Niklińska, 1994; Van Nevel et al., 2014). Johnson & Richter (2010) ont notamment découvert une corrélation entre l'épaisseur de la couche de litière et son contenu en Pb, associée à cette toxicité. La vitesse de décomposition est aussi corrélée au contenu en C, N et lignine de la litière. Le ratio C : N de la litière est surtout lié au contenu limitant de N pour le métabolisme des détritvires (Berg, 2000). La lignine forme des molécules organiques complexes et stables qui constituent la paroi cellulaire, ce qui en fait une substance résistante à la décomposition : un contenu plus élevé en lignine se traduira généralement en une décomposition plus lente (Melillo, Aber, & Muratore, 1982 ; Talbot & Treseder, 2012). Cette réduction de la vitesse de décomposition a un impact sur la disponibilité de nutriments, la percolation d'eau ainsi que la radiation obtenue aux couches inférieures de la litière (Augusto et al., 2015 ; Prescott, 2002).

L'ensemble des processus décrits ci-haut varient en fonction de l'élément étudié : des macronutriments, tels le N ou le P, essentiels à la croissance végétale, n'auront pas les mêmes

cycles que des ET non-essentiels, tel le Cd. Les caractéristiques intrinsèques du sol ainsi que la végétation et les microorganismes influencent la mobilité et la distribution de ces mêmes éléments ; des éléments en carence seront notamment cyclés plus rapidement et auront ainsi une présence plus importante à la surface.

## **1.4 Rétention et mobilisation des éléments traces dans le sol**

Les ET peuvent être divisés selon leurs fonctions chez les êtres vivants. D'une part, certains éléments, tels le cuivre (Cu), Fe, Mn, molybdène (Mo), Si et zinc (Zn), appelés micronutriments, sont nécessaires pour les processus métaboliques. D'autre part, certains n'ont aucune fonction pour les organismes vivants, tel l'argent (Ag), Cd, Hg, Pb et thallium (Tl). L'ensemble de ces éléments sont toxiques lorsqu'absorbés à des hautes concentrations. Leurs cycles biogéochimiques ainsi que leur distribution dans le sol à petite échelle sont grandement affectés par cette relation avec le biote (Alloway, 2013a ; Bothe, 2011 ; Kabata-Pendias, 2010). Néanmoins, les caractéristiques intrinsèques du sol ont une influence importante sur la mobilisation et la rétention de ces éléments ainsi que leur distribution verticale dans un profil de sol.

### **1.4.1 Facteurs de rétention et de mobilisation des éléments traces**

Les ET sont présents dans les sols sous plusieurs formes qui peuvent être divisés en deux catégories, selon leur disponibilité. Les éléments dits disponibles incluent ceux qui sont présents en tant qu'ion libre, en complexe soluble ou sous forme labile, c'est-à-dire prêts à être absorbés ou sous forme échangeable. À l'inverse, les éléments sont dits non-disponibles lorsqu'ils sont présents dans les structures des minéraux primaires ou secondaires, précipités, fortement adsorbés à des minéraux secondaires, des oxydes de Fe et Mn, ou de la MO (Alloway, 2013b). Plusieurs facteurs jouent un rôle dans la répartition des éléments entre ces deux états : la concentration totale de ET, le type de ET, le pH de la solution de sol, le potentiel redox du sol, la MO dans le sol et le type de solides dans le sol (Davidson, 2013 ; Kabata-Pendias, 2010 ; Sauvé, Hendershot, & Allen, 2000).

Le processus de rétention des métaux se produit lorsque les ions libres en solution sont fixés sous une forme solide. Lorsqu'ils se trouvent dissous, la majorité des ET ont une charge positive

et, en conséquence, seront retenus par des surfaces et molécules chargées négativement. L'adsorption constitue un premier mécanisme de rétention et se produit tandis que les ions sont attirés vers des surfaces solides chargées sur lesquelles ils seront retenus (Borda & Sparks, 2007). La précipitation est un deuxième mécanisme de rétention lors de laquelle les ions solubilisés forment des minéraux solides avec d'autres ions, hydroxydes et molécules présents dans la solution ; elle se produit souvent suite à l'adsorption (Basta, Ryan, & Chaney, 2005 ; Sparks, 2001). Un changement dans les conditions de sol peut provoquer la désorption ou la dissolution des éléments et ainsi leur mobilisation.

Le pH constitue le premier facteur d'importance pour la mobilisation ou la rétention des ET dans le sol. La figure 5 rapporte l'effet variable des changements de pH sur quelques ions. Il est possible d'observer qu'une baisse du pH, c'est-à-dire une libération d'ions  $H^+$ , provoque une libération de cations dans la solution de sol (Kabata-Pendias, 2010). Cette libération provient de la rétention des ions  $H^+$  sur les surfaces d'adsorption, ce qui modifie leur charge. Ce changement de charge réduit la capacité de rétention des cations de ET, qui sont ensuite désorbés ou dissous et, donc, mobilisés dans la solution de sol (Huang, Ilgen, & Matzner, 2011 ; McGrath, Chaudri, & Giller, 1995 ; Reimann et al., 2007a).

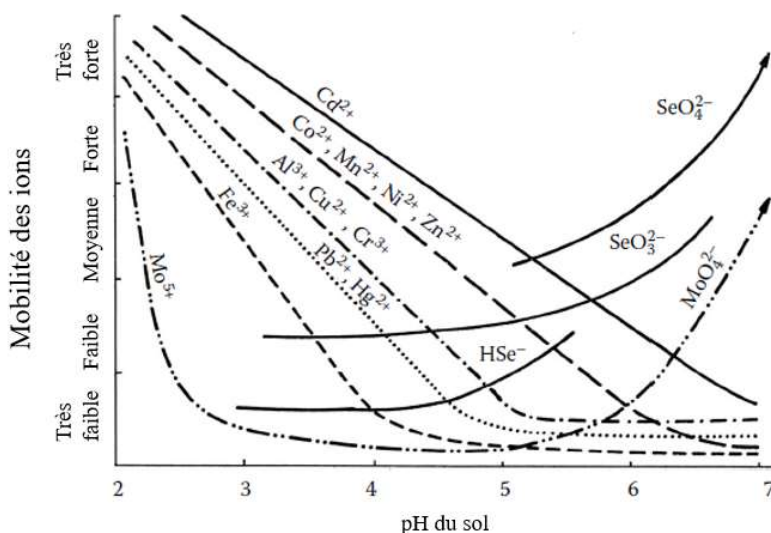


Figure 5. Mobilité des ions dans le sol selon le pH du sol. Source : Kabata-Pendias 2010.

Le potentiel redox du sol est un autre facteur qui a une influence importante sur la rétention et la mobilisation des ET et réfère à la capacité du sol à retenir ou mobiliser les électrons (Kabata-Pendias, 2010 ; Young, 2013). Le potentiel redox du sol est influencé par la température, le pH et le degré d'aération du sol (Adriano, 2001a). Les milieux ayant des plus grands potentiels oxydants sont généralement bien aérés et l'oxygène présent dans l'air est alors le principal accepteur d'électrons. Lorsque le potentiel d'oxydation diminue, et que les conditions réductrices augmentent, d'autres éléments contenus dans le sol (N, Fe, Mn, S) deviennent des accepteurs d'électrons et forment des nouveaux cations ou espèces ioniques solubles dans la solution de sol (Young, 2013). L'influence de ce facteur est néanmoins variable selon les propriétés électrochimiques des éléments, notamment leur électronégativité. Le chrome (Cr), nickel (Ni), Fe, Hg, As, Se, et Cu sont parmi les éléments les plus sensibles à ce facteur, à l'inverse le Cd, Al et Zn y sont peu sensibles (Huang, 2007 ; Kabata-Pendias, 2010).

Les argiles minérales, les oxydes de Fe, Al et Mn et la MO constituent les lieux de sorption et de précipitation du sol. Ainsi, leur contenu a une influence sur la rétention des ET. Les argiles minérales constituent un premier lieu d'adsorption des ions, parmi celles-ci, les argiles ayant une grande surface de contact ont des pouvoirs de rétention importants, telles la smectite et la kaolinite (Borda & Sparks, 2007 ; Huang, 2007). Les oxydes de Fe et Mn présentent aussi des surfaces sur lesquels les ET peuvent être adsorbés et avec lesquels ils peuvent précipiter (Basta et al., 2005 ; Gadd, 2007 ; Harrison, Laxen, & Wilson, 1981). La MO a aussi un rôle important dans la sorption étant donné qu'elle présente plusieurs sites de rétention de cations et retient une charge négative jusqu'à des pH élevés. Ceci se traduit en une grande affinité pour les ions métalliques et permet leur immobilisation (Adriano, 2001a ; Sauvé, Manna, Turmel, Roy, & Courchesne, 2003). Lorsque cette matière est solubilisée, elle prend la forme de carbone organique dissout (DOC) et joue plutôt un rôle de chélateur pour les ET, ce qui permet leur transport dans le sol (Huang et al., 2011 ; Van Nevel et al., 2011).

#### **1.4.2 Profils verticaux des éléments traces dans les sols**

Les profils verticaux des ET dans les sols reflètent l'ensemble de ces facteurs ainsi que le rôle des dépôts atmosphériques et de la végétation. La contamination provenant des dépôts atmosphériques se traduira par une accumulation des contaminants à la surface. Ceux-ci seront

transportés vers les horizons en profondeur ainsi que vers les cours d'eau grâce aux processus de mobilisation des éléments décrits ci-haut.

Pour les nutriments, les profils verticaux sont en grande partie engendrés par la végétation à travers la pompe vasculaire et la sélectivité des espèces présentes. La figure 6 présente des profils verticaux de certains éléments majeurs (Jobbágy & Jackson, 2001). Il est possible d'observer une accumulation à la surface pour le P, C, N, K<sup>+</sup> et nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), considérés limitants dans cet écosystème. Cette accumulation provient de leur recyclage rapide par les plantes ainsi que du travail de microorganismes qui attirent ces éléments vers la surface (Gosz et al., 1973 ; Jobbágy & Jackson, 2001, 2004 ; Van Nevel et al., 2014).

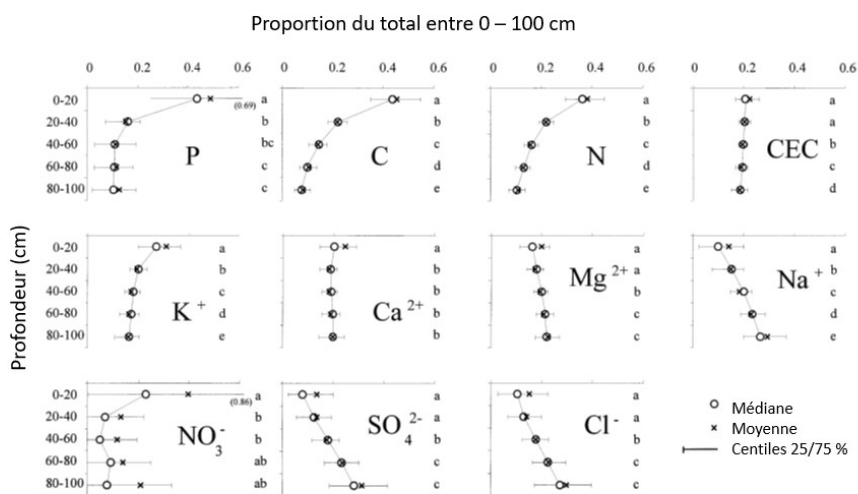


Figure 6. Distribution verticale du P, C, N, capacité d'échange cationique (CEC), K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, sulfate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), Cl<sup>-</sup> dans le premier mètre d'un sol. Les valeurs représentent la proportion observée à chaque profondeur selon le contenu total. Source : Jobbágy & Jackson 2001

La figure 7 présente des profils verticaux de certains ET. Dans cette figure, il est possible d'observer des accumulations dans les horizons de surface. Ces éléments ont tendance à être absorbés par les plantes selon les voies d'absorption de nutriments essentiels, ce qui explique en partie leurs profils de distribution (Kraepiel, Dere, Herndon, & Brantley, 2015 ; Reimann et al., 1998 ; Reimann et al., 2009 ; Tyler, 2004). Des profils verticaux de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn du sud du Québec ont mis en lumière des patrons similaires d'accumulation de Cd, Cu, Pb et Zn

dans les horizons minéraux B de surface, qui peut être associés aux dépôts atmosphériques et au phytorecyclage (Courchesne, Hallé, & Turmel, 2002). Les facteurs les plus importants pour expliquer ces patrons sont tout de même la déposition atmosphérique et la capacité de rétention du sol, dont le contenu en MO et en particules fines (Reimann et al., 2000 ; Richardson, Donaldson, Kaste, & Friedland, 2015 ; Richardson et al., 2013 ; Steinnes & Friedland, 2006 ; Steinnes & Njåstad, 1995). Considérant tout cela, il n'est pas surprenant de constater des accumulations de ET dans les horizons organiques (Johnson & Richter, 2010 ; Reimann et al., 2009 ; Sucharovà et al., 2012 ; Van Hook, Harris, & Henderson, 1977).

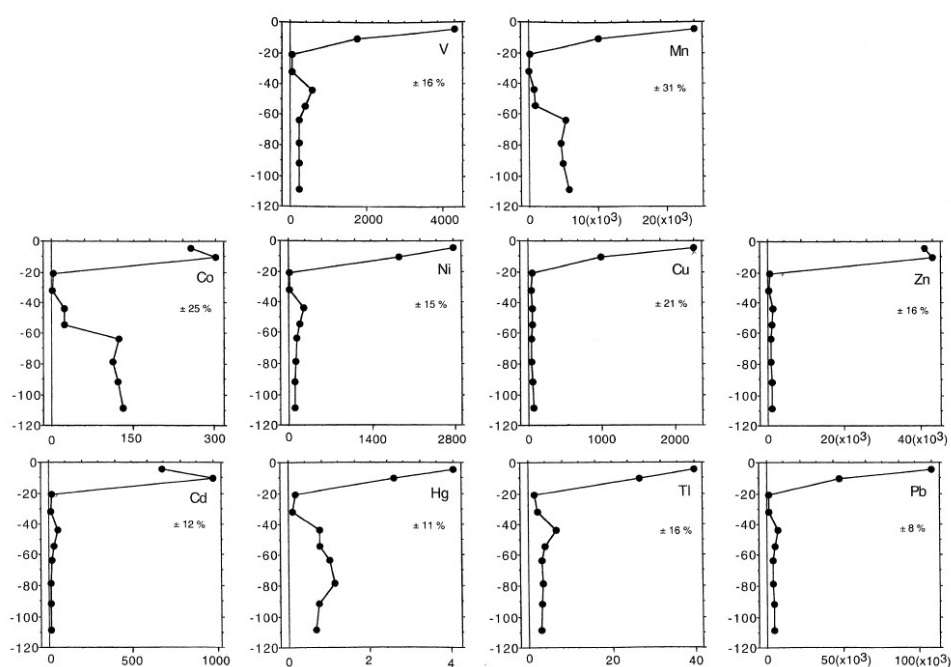


Figure 7. Concentration de certains ET extractibles à l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) 0,2 % selon leur profondeur (cm). L'écart-type est donné pour chaque élément, selon la moyenne totale de concentration. Source : Tyler, 2004

## 1.5 Absorption des éléments traces par les plantes

### 1.5.1 Processus d'absorption

L'absorption des ET par les plantes se produit par deux voies principales : l'absorption par les organes aériens, notamment les feuilles, et par les racines. Le premier cas relate l'absorption des éléments présents dans les dépôts atmosphériques et peut être le fruit de

processus métaboliques actifs ou de pénétration passive (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). Cette voie représente rarement l'entrée principale de ET par les plantes, néanmoins elle peut être significative. Lors d'une étude des plantes potagères, elle représentait la voie d'entrée de 73 à 95 % du Pb présent dans les plantes (Dalenberg & Van Driel, 1990).

La voie racinaire représente la source d'absorption principale des ET pour les plantes (Kabata-Pendias, 2010). Plusieurs facteurs ont une influence sur ce processus, notamment des concentrations élevées de ET dans le sol, des conditions propices à leur mobilisation, les microorganismes de la rhizosphère et l'affinité de la plante pour les éléments présents (Clemens, 2006 ; Cuypers et al., 2013 ; Kidd et al., 2009 ; Rascio & Navari-Izzo, 2011). Une fois absorbé, plusieurs sorts sont possibles pour les ET dans la plante : l'immobilisation et la séquestration au niveau de la racine ou le transport et la séquestration subséquente dans les organes aériens (voir figure 8) (Bothe, 2011 ; Clemens, 2006 ; Kabata-Pendias, 2010 ; Rascio & Navari-Izzo, 2011).

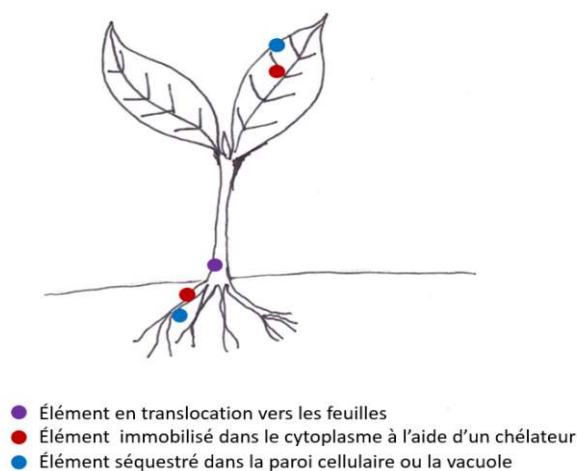


Figure 8. Localisation des ET suite à leur absorption par les racines. D'après Rascio & Navari-Izzo, 2011

La figure 9 résume les voies et les processus de transport des éléments au sein d'une plante. Les ET non-essentiels traversent la membrane cellulaire des racines avec l'aide de protéines et enzymes transporteurs spécialisés pour d'autres éléments essentiels. Les voies et les transporteurs empruntés diffèrent selon les éléments : le Cd emprunte les voies du Zn, du Mn et du  $\text{Ca}^{2+}$ , le Ni emprunte aussi les voies du Zn, tandis que l'As emprunte les voies du P (Bothe, 2011 ; Clemens, 2006 ; Kraepiel et al., 2015 ; Rascio & Navari-Izzo, 2011 ; Reimann et al.,

2007a ; Richardson & Friedland, 2015). Au sein d'une espèce tolérante, les ET peuvent aussi être immobilisés à même le cytoplasme grâce au travail de chélateurs produits par la cellule. Les ET peuvent aussi être séquestrés au sein d'organelles non actives : la vacuole et la paroi cellulaire. Enfin, les éléments peuvent s'associer à des chaperonnes, c'est-à-dire des enzymes et des acides aminés qui assurent le transport vers les autres organes, telles les feuilles (Clemens, 2006 ; Cuypers et al., 2013 ; P. M. Huang, 2007 ; Kupper & Kroneck, 2005 ; Rascio & Navari-Izzo, 2011).

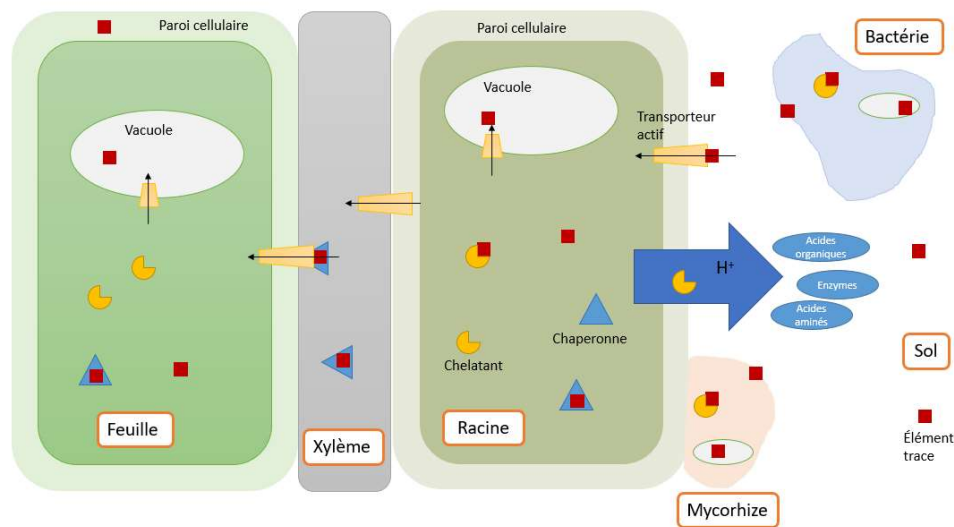


Figure 9. Voie de transport et de séquestration des ET à l'interface plante-sol chez les espèces tolérantes

Une fois dans les feuilles, les ET subissent un sort similaire que dans la racine : la séquestration dans la vacuole et la paroi cellulaire ainsi que l'immobilisation par des agents chélateurs (Clemens, 2006; Kupper & Kroneck, 2005). Chez des espèces intolérantes, ces processus d'immobilisation et de séquestration sont inefficaces. Les ET constituent des éléments oxydatifs, ce qui peut provoquer un stress, tout comme l'inactivation d'enzymes suite au remplacement de nutriments par des ions inappropriés ou des réactions avec des acides organiques. La photosynthèse est particulièrement sensible à la présence de ET : elle peut être perturbée à travers des déficiences de Fe et Mg, la dégradation de la chlorophylle dans des environnements oxydants ou la perturbation de la structure des chloroplastes (Cuypers et al., 2013).



Plusieurs hypothèses ont été avancées afin d'expliquer pourquoi certaines espèces ont développé des tolérances et des mécanismes sophistiqués de transport et de séquestration des ET. L'hypothèse la plus universellement acceptée stipule que l'accumulation au sein des feuilles serait un mécanisme de défense contre les prédateurs (herbivores, parasites) étant donné que ces éléments leur sont toxiques (Kupper & Kroneck, 2005). Une deuxième hypothèse stipule que la translocation vers les feuilles permet aux plantes d'éliminer des éléments toxiques préalablement absorbés, via des organes qui sont régénérés annuellement. Une troisième hypothèse considère l'accumulation en tant que mécanisme de compétition : la décomposition de la litière amène une production de matériel de surface riche en éléments potentiellement toxiques pour les autres espèces (Cuypers et al., 2013 ; Rascio & Navari-Izzo, 2011).

L'absorption et la translocation de composés chimiques par les plantes ne se produisent pas de manière uniforme dans le temps. À la fin de la période de croissance annuelle, il se produit une résorption des nutriments vers les branches des arbres (Duchesne, Ouimet, Camiré, & Houle, 2001 ; Kraepiel et al., 2015 ; Luysaert, Raitio, Vervaeke, Mertens, & Lust, 2002). Des analyses temporelles du contenu nutritif des feuilles permettent d'observer des pics de concentrations de N, P, K et Mg au début du printemps ainsi qu'un creux de Ca pour cette même période. À la fin de l'été, des réductions importantes des concentrations foliaires de N, P et K ont été observés ainsi que des réductions moindres des concentrations de Mg et Ca (Duchesne et al., 2001). Considérant la nature des ET et leur rôle dans les plantes, la résorption ne se produit pas de la même manière que pour les nutriments : en milieu non-contaminé, aucune différence saisonnière considérable ne peut être observée dans les feuilles (Kraepiel et al., 2015 ; Luysaert et al., 2002).

### **1.5.2 Variabilité et impact de l'accumulation par la végétation**

La capacité d'absorption des ET par la végétation et l'impact de cette accumulation sur le sol sont très variables entre les familles, les genres et les espèces. Parmi ces variations, quelques tendances peuvent être observées. Les espèces pionnières, telles les espèces du genre *Betula*, *Populus* et *Salix*, ont tendance à accumuler des plus grandes concentrations de ET que les espèces des stades de régénération subséquents (Tarricone, Wagner, & Klein, 2015). Des variations existent aussi entre les feuillus et les conifères. Une étude basée en Nouvelle-

Angleterre a observé que les conifères avaient tendance à accumuler des concentrations de Ca, Mg, K, Mn et Zn significativement moins grandes que les feuillus (Richardson & Friedland, 2016). McGee et al (2006) ont observé que des conifères au Maine, É.-U. avaient de moins grandes concentrations de Cd et Zn que les feuillus, mais des plus grandes concentrations de Pb. De manière générale, les capacités d'accumulation sont aussi plus variables entre les feuillus qu'entre les conifères (Tarricone et al., 2015). Ainsi, les tendances observées entre les groupes sont sujettes à un biais provenant du choix d'espèces étudiées.

Certains genres sont reconnus pour leur capacité d'accumulation de certains ET, dont les bouleaux (*Betula spp.*). Une étude sur les concentrations de ET dans les feuilles de quelques espèces présentes sur un site contaminé, dont *Betula pendula* Roth., a trouvé que cette espèce était capable de concentrer du Mn, Cd, Zn, Pb, Cu, Ni et Fe dans ses feuilles (Wisłocka, Krawczyk, Klink, & Morrison, 2006). Une comparaison entre cinq espèces en Norvège a aussi trouvé des concentrations particulièrement élevées de Ca, Mg et Mn dans le feuillage de *Betula pubescens* Ehrh. ainsi que des concentrations importantes, mais moins remarquables, de P, S, Mn, Zn, bore (B), Cu, Ni, Fe, Cd, cobalt (Co) et titane (Ti) (Reimann et al., 2007a). Cette capacité est aussi retrouvée chez les espèces américaines, dont *Betula papyfeira* et *Betula alleghaniensis*. Parmi les feuillus étudiés par Richardson (2016), les espèces du genre *Betula* avaient des concentrations foliaires plus élevées de Ca, Cd, K, Mg, Mn, Ni, Pb et Zn que les autres espèces qui atteignait un ordre de magnitude pour le Cd et le Zn. Parmi ces deux espèces américaines, le bouleau jaune, *Betula alleghaniensis*, est reconnu en tant qu'accumulateur de Cd, Mn et Zn (Gosz et al., 1973 ; Likens & Bormann, 1970 ; Manna, 2003 ; Morrison, 1985).

Considérant le rôle de la végétation dans les cycles biogéochimiques en milieu forestier, la présence d'espèces accumulatrices aura une influence sur la distribution des éléments accumulés. Il devrait être possible d'en observer une accumulation à la surface du sol, où se décompose la litière et d'où les racines absorbent les nutriments. Cette accumulation devrait être corrélée à la présence d'espèces accumulatrices, telle *Betula alleghaniensis*. Deux caractéristiques de la végétation ont une influence sur cette accumulation à la surface : le contenu en ET des tissus et la biomasse produite par la plante. Une herbacée hyperaccumulatrice peut avoir une influence moins importante sur le sol qu'un arbre qui ne l'est pas étant donné leur production de biomasse (Kidd et al., 2009).

Des patrons d'accumulation de ET ont été observés dans les horizons de surface du sol, et ce, à plusieurs échelles. À grande échelle, ces patrons sont corrélés à des différences dans la lithosphère, de la proximité de sources d'émission atmosphérique et de la variabilité de la végétation. Par exemple, des concentrations plus élevées de Cd et Ni ont été observées dans les sols de bétulaies lorsque comparés à des érablières (McGee et al., 2006). À une échelle métrique, dans des environnements où il existe une homogénéité dans le substrat, il existe aussi des variations dans le contenu en ET dans les horizons de surface. La présence de sources locales de contamination peut expliquer les patrons qui en découlent, mais, en absence de celles-ci, la végétation joue un rôle déterminant dans leur développement. La présence d'espèces accumulatrices de ET aura un impact sur leurs concentrations dans les horizons de surface. Manna (2003) a observé une variation des concentrations de Cd, Mn et Zn dans les horizons organiques, particulièrement dans l'horizon F, d'un bassin-versant des Basses-Laurentides du Québec. Cette variation s'est présentée sous forme d'une aire avec un contenu élevé en Cd, Mn et Zn, qui correspond à une section de la forêt dominée par des individus de *Betula alleghaniensis*.

## 1.6 Hypothèse et objectifs de recherche

Compte tenu de la structure spatiale des ET observée par Manna (2003) dans les horizons organiques à une échelle métrique, l'étude vise à tester l'hypothèse selon laquelle la présence de bouleaux jaunes génère une bioconcentration de ET, notamment le Cd et le Zn, dans les horizons organiques situés sous leur couvert, et ce dans un environnement n'ayant pas subi de contamination directe des Basses-Laurentides du Québec. Plus globalement, cette étude vise à déterminer en quelle mesure la végétation locale affecte la distribution de ET dans le sol, à la fois verticalement, entre les horizons de surface ainsi que latéralement, au sein d'un horizon donné. L'étude vise aussi à quantifier les flux annuels de ET associés à diverses espèces d'arbres et l'effet de ces flux sur le sol.

Afin de tester l'hypothèse de recherche, une étude systématique de la chimie des feuilles d'arbre et des horizons de surface d'une parcelle de 1 408m<sup>2</sup> a été effectuée dans une érablière à hêtre et à bouleau jaune du Québec méridional. Les concentrations de Ca, Cd, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb et Zn ont été mesurés dans les feuilles sénescents des cinq espèces dominantes, qui ont été

identifiées, cartographiées et récoltées au site d'étude, soient : *Acer pennsylvanicum*, *Acer saccharum*, *Acer rubrum*, *B. alleghaniensis* et *Fagus grandifolia*. Ensuite, les horizons de surface (L, F, H, B) ont été échantillonnés systématiquement le long de cinq transects qui suivent un gradient de densité de tiges de *B. alleghaniensis*. Des points d'échantillonnage supplémentaires ont été récoltés dans les sections ayant la plus forte et la plus basse densité de *B. alleghaniensis* afin de les comparer. Les échantillons de litière fraîche ont été analysés afin de déterminer les variations spécifiques des feuilles mortes à travers la parcelle et d'établir leur relation avec la localisation des arbres à travers le site. Enfin, les concentrations de Ca, Cd, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb et Zn ont été mesurées dans les horizons F, H et B afin de déterminer leur variabilité spatiale. Ceci a permis d'analyser les corrélations entre, d'une part, la chimie des feuilles d'arbres et la distribution des arbres et de leur litière et, d'autre part, la chimie des horizons de surface du sol.

# **Chapitre 2. Bioconcentration of Cd and Zn in the soils of an uncontaminated forest in the Quebec Laurentians**

## **2.1 Avant-propos**

L'article présenté ci-bas a été soumis à la revue *Biogeochemistry* en Octobre 2018 et représente l'essentiel du travail effectué dans le cadre de la maîtrise. Le travail d'échantillonnage, d'analyse et d'écriture a été effectué par Lara Munro, sous la supervision de F. Courchesne, co-auteur de l'article.

## **2.2 Abstract**

Fine-scale trace element concentration patterns exist in soils that were not exposed to the direct trace element contamination in the past. We aimed to understand the role of vegetation, in particular trees, in defining these spatial patterns in the soil horizons of an uncontaminated forest ecosystem. Living tree leaves and surface soil samples were collected from a ca. 1400 m<sup>2</sup> plot in the Hermine watershed where a strong gradient in the abundance of yellow birches (*Betula alleghaniensis*) exists. Trace element analysis showed that *B. alleghaniensis* leaves had up to 13 times more Cd and Zn than the other tree species. Similar spatial patterns were detected between the density of *B. alleghaniensis* trunks, the abundance of *B. alleghaniensis* leaves in the litter (L) layer, and Cd and Zn concentrations in the F horizon. The opposite trend was found in the upper B horizon, where Cd and Zn were depleted under a denser *B. alleghaniensis* canopy. We submit that soil depletion could be associated with the preferential phytoextraction of Cd and Zn by *B. alleghaniensis* over a period of several decades. Our study stresses the role of biological cycling by trees on the profile redistribution and the generation of patterns of soil trace elements in quasi-pristine forests.

## **2.3 Introduction**

Trace elements (TE) are naturally occurring elements in the environment that are defined by their low concentrations in the Earth's crust (Alloway, 2013b). Some TE have specific biological functions, such as Zn and Cu. For example, Zn is an important component of a variety of enzymes and Cu plays a role in photosynthesis and plant respiration (Kabata-Pendias, 2010). Other TE, such as Cd and Pb, have no specific metabolic function and often

become toxic at very low concentrations (Borgmann et al., 2005). Soil TE accumulation is associated with the capacity of soils to retain or mobilize TE and to the proximity of different natural and anthropogenic sources (Reimann et al., 2007b). The presence of TE in soils is of interest because they can be readily accessible to the biota following slight changes in the soil environment.

TE mobility in soils is largely influenced by its chemical form. For example, TE in ionic form are mobile and can easily be taken up or leached, whereas TE complexes that are strongly bound to organic substances or mineral particles are more likely to be retained (Tipping et al., 2006). Important retention sites for TE include organic matter (OM), clay minerals, and Fe and Mn oxides (Basta et al., 2005). TE retention is also strongly associated with soil pH where free  $H^+$  ions in acidic soil solutions compete with TE for retention sites, leading to TE mobilisation (Chuan et al., 1996; Kabata-Pendias, 2010). The redox potential of soil also impacts on retention for some TE, depending on their electronegativity. Electronegative TE, such as Cu and Ni, are highly influenced by redox conditions whereas non electronegative TE, such as Cd and Zn, are not impacted (Huang, 2007).

Soil TE concentrations are dependent on different input and output sources. Input processes include the weathering of parent material and atmospheric deposition, whereas outputs include leaching towards ground and surface waters, aeolian erosion, and volatilization (Likens, 2013). Plant activity has both output and input roles, which include the absorption of elements by roots and their return to the soil following the decomposition of dead OM (Sucharovà et al., 2012). As such, vegetation plays an important role in the distribution of soil TE and nutrients. The role of plants on the vertical distribution of nutrients is well-documented and limiting nutrients, such as P and K, are subjected to more intense cycling and therefore tend to accumulate in surface horizons (Jobbágy & Jackson, 2001, 2004; Tyler, 2004). Global trends of surface accumulation have also been documented for TE. However, considering the non-essential nature of most TE, atmospheric and anthropogenic inputs tend to have a more important role than vegetation on TE distribution in soil profiles (Courchesne et al., 2002; Kraepiel et al., 2015; Reimann et al., 1998, 2009; Tyler, 2004).

Different input types have a strong influence on the spatial distribution patterns of soil TE. Lithology is a natural source of TE in soils, however its effect is not very strong on TE concentrations in surface soil horizons (Reimann et al., 2007b, 2009). Large-scale patterns in surface horizons have rather been correlated to atmospheric inputs. These sources can be

natural, such as ocean spray (Reimann et al., 2000) or anthropogenic like atmospheric pollution. As a result, the top horizons of soils close to mining centres, industries and large cities generally have higher TE concentrations (Sucharovà et al., 2012). The long-range transport of TE has also been found to be a significant factor of soil TE enrichment (Brännvall et al., 1999; Reimann et al., 1998; Vitousek, 2004).

Vegetation has been linked to large-scale patterns of soil TE distribution because some plants are known to preferentially accumulate TE. For example, general trends exist where deciduous trees tend to accumulate higher concentrations of TE than conifers (McGee et al., 2006; Richardson & Friedland, 2016). TE accumulation is also highly variable between genera and species. Pioneer species tend to accumulate higher concentrations of TE than species associated with later succession stages (Tarricone, Wagner, & Klein, 2015). Among different genera, birches (*Betula* spp.) have been found to accumulate high concentrations of Cd and Zn (Gosz et al., 1973; Likens & Bormann, 1970; Manna, 2003; Morrison, 1985; Reimann et al., 2007a; Richardson & Friedland, 2016; Wisłocka et al., 2006). The presence of a tree that accumulates TE should increase the TE concentrations in the soil underneath since TE-bearing litter leads to an TE-enriched topsoil (McGee et al., 2006; Mertens et al., 2007; Richardson & Friedland, 2016; Van Nevel et al., 2011). Over the long-term, soil TE concentrations should reflect the accumulation capacities of the stand (McGee et al., 2006).

Most studies on TE accumulation in topsoil have focused on large scale patterns associated with local TE sources, differences in lithology and in vegetation domains (Reimann et al., 2009; Sucharovà et al., 2012). Few fine-scale studies have been conducted on soil TE concentration patterns in uncontaminated environments, devoid of point sources. Manna (2003) found an emerging structure of TE concentrations in the surface horizons of a maple dominated forest catchment. The most significant explanatory variable for this structure was the relative abundance of different tree species in the canopy. The highest Cd, Zn, and Mn soil concentrations were found in the area with the highest density of yellow birches (*Betula alleghaniensis* Britt.).

Therefore, this study aims to answer the questions: Does the presence of *B. alleghaniensis* in the canopy lead to a bioconcentration of TE, in particular Cd and Zn, in the F horizon under its cover in an uncontaminated forest environment? If an accumulation pattern exists in the F horizon, is it linked to patterns in the underlying mineral horizons? To do so, we elected to study a forest that did not have a history of TE contamination and was not located near a

specific source of atmospheric TE deposition, to avoid any confounding effects of anthropogenic TE. Our approach included the following steps: (1) measure the TE concentration of the living tree leaves on site; (2) determine the floristic origin of the leaves composing the fresh litter layer (L horizon); (3) quantify the TE concentrations of the F and B horizons; and (4) establish the spatial correlations between (2) and (3).

## 2.4 Methodology

### 2.4.1 Study site

The study site is located within the Hermine experimental watershed, a 5.1 ha catchment in the Quebec Laurentians (Fig. 10). The mean annual temperature is 3.6°C and the mean annual precipitation is 1100 mm, 30% of which falls as snow (Bélanger et al., 2012). The bedrock is composed of Precambrian anorthosite of the Morin series. The soils are classified as orthic or gleyified humo-ferric or ferro-humic podzols (Soil Classification Working Group, 1998). The soils developed on a well-drained glacial till that has a similar petrographic composition as the bedrock, but that also includes granite and gneiss that were transported by the glacier. The mineralogy of the soil is dominated by quartz, plagioclase, and K-feldspars, with lesser quantities of amphiboles and magnetite along with interstratified minerals in the A and B horizons (Bélanger et al., 2012). The vegetation of the catchment is dominated by sugar maple (*Acer saccharum* Mich.), red maple (*Acer rubrum* L.), and American beech (*Fagus grandifolia* Ehrh.). The tree stratum also contains varying amounts of *B. alleghaniensis*, white birch (*Betula papyrifera*), striped maple (*Acer pennsylvanicum* L.), large-tooth aspen (*Populus grandidentata* Mich.), and balsam fir (*Abies balsamea* Mill.). The last major disturbance in the forest, a fire in the southern end of the watershed, happened in the 1920s. This partially explains the presence of areas with a high density of pioneer species, including *B. alleghaniensis* (Bélanger et al., 2002). This site was therefore selected because *B. alleghaniensis* is abundant in some areas of the Hermine. The Hermine was also chosen because numerous hydrologic and biogeochemical studies have taken place in the catchment since the 1990s (Ali et al., 2010). They represent a unique source of background data for the present investigation. Moreover, the Hermine has not been exposed to a specific or direct source, past or present, of TE like Cd, Pb or Zn. The sampling area is located close to the divide of the Hermine watershed, on its southeastern edge (Fig. 10). It is composed of a 16 x 88 m (1 408 m<sup>2</sup>) soil sampling plot surrounded by a 10 m buffer band in which trees were mapped but no soil samples were taken, for a total



area of 3 888 m<sup>2</sup>. The plot was chosen because it includes the area with the highest density of *B. alleghaniensis* in the watershed. The plot also contains a strong gradient in *B. alleghaniensis* abundance: on the western end of the plot there is a high density of *B. alleghaniensis* whereas there are almost none on the eastern end. The local topography of the site is almost flat, with a slight north-west oriented slope. Aspect, sun exposition and external drainage are therefore almost uniform. Because of its relatively small size, climatic conditions and parent material properties are also the same across the plot. The main environmental factor that varies significantly within the plot is therefore the composition of the forest canopy, which is described in the results section.

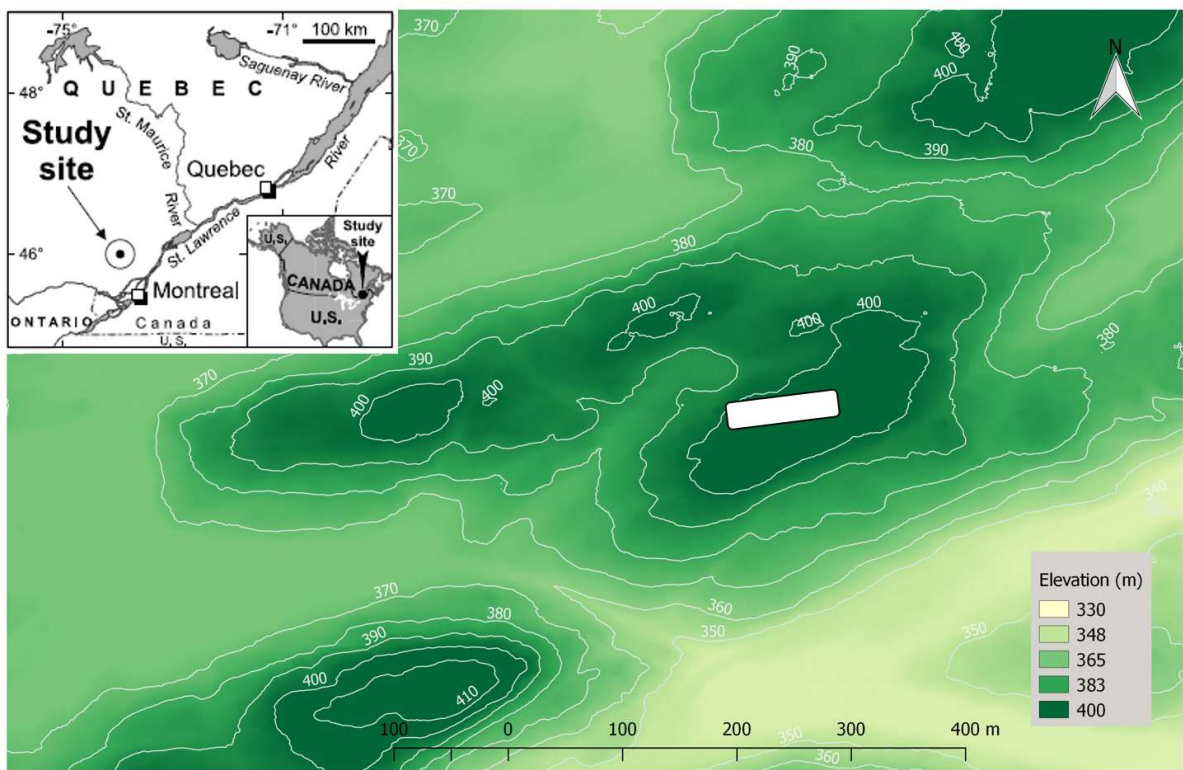


Figure 10. Location and elevation map of the Hermine experimental watershed (Source: Turgeon & Courchesne, 2008). The white rectangle represents the position of the sampling area within the catchment

## 2.4.2 Field sampling

### 2.4.2.1 Tree leaf sampling

**Tree metrics.** Individual trees located within the plot and the 10 m buffer band were identified, measured, and mapped at the centimetre scale. Trees found within the 10 m buffer band were included because, despite being outside of the soil sampling plot, they influenced the soil chemistry and litter composition of the soil samples collected along the edges of the plot. Trees shorter than 1.5 m were not included in this study because they were considered too young to affect the F horizon. Tree height was measured with a Hagagun altimeter following leaf fall. The diameter at breast height (DBH) was determined manually using a calibrated measuring tape. The ground projection of the size of the canopy of ten trees of each of the five main species (*A. pennsylvanicum*, *A. rubrum*, *A. saccharum*, *B. alleghaniensis*, and *F. grandifolia*) was determined using a laser distance measure. For each species, a relationship was then established between the canopy projection and DBH ( $R^2$  between 0.41 (*A. pennsylvanicum*) and 0.85 (*F. grandifolia*);  $p < 0.05$ ). These relationships were used to estimate the canopy size of each tree on site.

**Leaf sampling.** Fresh leaves were collected from trees before leaf fall, between September 11<sup>th</sup> and 22<sup>nd</sup>, 2016. These leaves were collected to estimate the elemental input associated with leaf litter for each species. As such, leaves were collected as close to leaf fall as possible. Ten trees from each of the five dominant species (*A. pennsylvanicum*, *A. rubrum*, *A. saccharum*, *B. alleghaniensis*, and *F. grandifolia*) were selected within the plot. The trees were chosen to represent the range of heights and DBH found in the plot. The leaves of each tree were sampled twice, on different branches. Leaves that had symptoms of illness were discarded.

To collect the leaves, the branches were cut with a telescopic tree pruner. The pruner had a maximum extension of 6.1 m. The leaf samples were therefore collected in the medium and lower tree strata, between a height of 1 to 8 m. Leaves from the top of the canopy were not sampled to avoid the confounding effect of higher rates of dry deposition (Luyssaert et al., 2002). For certain species, notably *A. rubrum*, the lowest branch of most trees in the plot was higher than 8 m. Considering the height limitation of the pruner, some *A. rubrum* samples were collected outside of the plot, within the catchment. The leaves were stored in sterile plastic bags, brought to the laboratory and dried at room temperature before chemical analysis.

#### 2.4.2.2 Soil horizon sampling

**Soil transects.** The soil horizons were sampled between October 25<sup>th</sup> and 29<sup>th</sup>, 2016, following leaf fall. Five transects, 88 m in total length and 4 m apart (1 408 m<sup>2</sup>), were defined in the plot (Fig. 11). The location and orientation of the five transects were chosen as to follow the main gradient of *B. alleghaniensis* density at the site, established by tree identification and mapping.

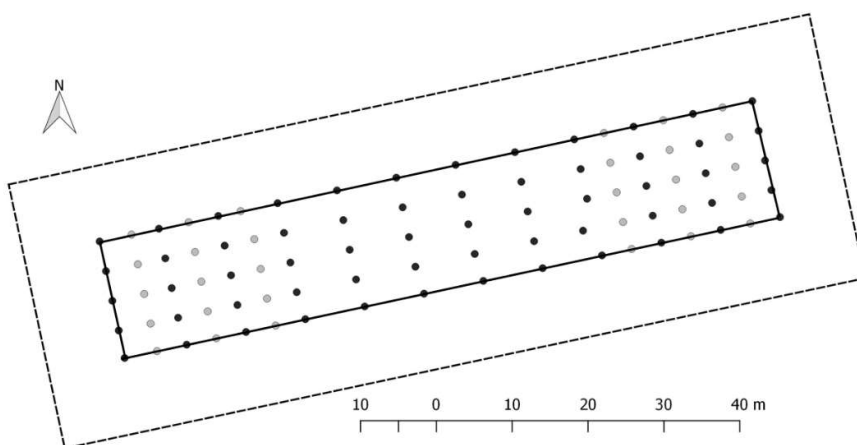


Figure 11. Position of the 90 sampling points in the sampling area. The black dots correspond to the first set of 60 points, the grey dots correspond to the additional 30 points sampled in the high and low *B. alleghaniensis* density areas. The full line represents the limits of the sampling plot and dashed line represent the outer limit of the 10 m border around the sampling plot

**Soil collection points.** To determine TE concentrations and patterns in soils, collection points were established every 8 m along each transect (12 collection points per transect) for a first set of 60 soil sampling points. Based on the *B. alleghaniensis* gradient, the plot was divided into three areas, each containing an equal number of sampling points from this first set: high, transition and low *B. alleghaniensis* density areas (20 points per density area). A second set of sampling points was defined to statistically compare the high and the low *B. alleghaniensis* density areas. Thirty additional soil collection points were therefore positioned along the same transects as the first set, for a total of 90 individual soil sampling points. The additional points were located halfway between two existing points in the high (n=15) and the low (n=15) *B. alleghaniensis* density areas. The microtopography of each soil sampling point was qualitatively classified into four categories: flat, pit, mound and slope.

**Soil samples.** At each of the 90 soil collection points, the organic L, F, and H horizons along with the top 10 cm of the mineral B horizon were sampled for chemical analysis. Each horizon

was sampled along a same soil profile that had a 20 x 20 cm surface area. A second L horizon sample, immediately adjacent to the first sample, was collected from a 30 x 30 cm area to determine its foliar composition. This L sample was made up of the freshly fallen leaves, along with the litter from the previous two to three years. Following field collection, the second L samples were frozen to halt decomposition. To avoid contamination, each soil sample was collected using plastic tools and care was taken to avoid collecting material that had been in direct contact with metal from the shovel. The soils were stored in sterile plastic bags, brought to the laboratory and dried at room temperature before chemical analysis.

### **2.4.3 Laboratory analysis**

**Chemical analyses.** Once dried, the fresh leaf samples were ground to 0.5 mm. Their total macronutrient (Ca, Mg) and TE (Cd, Mn, Pb, Zn) contents were analysed following hot acid extraction (Cloutier-Hurteau et al., 2014). For each sample, 0.200 g were soaked in 2 ml of nitric acid (HNO<sub>3</sub>, Trace Metal Grade) overnight. The following morning, the samples were heated to 120°C for 5 h on digestion blocks. Once cooled, sample volumes were adjusted to 50 ml with MiliQ ultrapure water. The samples were then filtered with 0.45 µm « in-line » nylon filters. Cadmium, Pb, and Zn concentrations were then measured with by ICP mass spectrometry (Varian ICP-MS 820) while Ca, Mg, and Mn concentrations were determined by atomic absorption spectrometry (AAS – Agilent AA55). Each leaf sample was analysed in triplicate and internal and external quality-control samples relevant to the material were used. Leaf pH was measured in ultrapure water at a 1:20 ratio and pH values were converted to H<sup>+</sup> concentration prior to statistical analysis (Hendershot, Lalonde, & Duquette, 2007).

Organic (L, F, H) horizon samples were air dried, ground and sieved to 0.5 mm prior to chemical analysis. Mineral B horizon samples were ground and sieved to 2 mm. Soil pH was measured in ultrapure water at a 1:10 ratio for organic horizons (L, F, H) and at a 1:2 ratio for the mineral B horizon (Hendershot et al., 2007). Prior to statistical analysis, pH values were converted to H<sup>+</sup> concentration. Elemental concentrations of the F, H, and B horizons were measured by ICP-MS and AAS following hot acid extraction, according to the same protocol used for fresh leaves. In the case of B horizon materials, a 0.5 mm sub-sample was used for the hot acid extraction. Appropriate internal and external quality controls were used.

The OM content of the F, H and B horizons was estimated through loss on ignition (LOI). For each sample, 0.2 g of soil was heated to 105°C in a pre-weighed crucible. The dried samples were then weighed and heated to 575 °C for 15 minutes. Once cooled down, the samples were

weighed again; the difference in mass was used to estimate the OM content (Rabenhorst et al., 1998). Reference samples and a 20% replication were used as measures of quality control.

**Forest floor composition.** The second L horizon samples were analysed to determine the origin of the leaves in the litter at each sampling point. Samples were sorted at room temperature. Visual identification was used to sort the identifiable leaf fragments of each L horizon sample (Marie-Victorin et al., 2002). Seven subsamples, one for each tree species on site, were created for each L sample. For each L sample, an eighth subsample was created from the fraction of litter that was too decomposed to identify. Because it was unquantifiable the 8<sup>th</sup> subsample was not included in subsequent analyses. The subsamples were air-dried and weighed. For each sampling point, the relative contribution (%) of each tree species was determined using the mass of each subsample and the total mass of the identifiable litter (the sum of the seven subsamples).

## **2.4.4 Statistical analysis and interpolation maps**

### **2.4.4.1 Litter (L) composition**

Interpolation maps were created using Delaunay triangulation (TIN) for the leaf litter (L) composition data using QGIS (QGIS Development Team, 2016). These maps were created using the relative contribution (%) of each species to the L horizon samples. Subsequent statistical analyses were conducted in R (R Core Team, 2016) on leaf litter masses and a Hellinger transformation was used to account for variations in the total mass of each sample (Legendre & Gallagher, 2001; Rao, 1995).

### **2.4.4.2 Chemical properties of the F and B horizons**

As with the leaf litter composition, TIN maps were created for the elemental concentrations of the F and B horizons. These maps were produced to observe the soil TE patterns. The maps were created using the TE concentrations of the 90 sampling points. Following field sampling, some samples were lost. As a result, n=85 in the F horizon and n=81 in the B horizon. The H horizon was sampled and analysed, however these samples were not retained for analysis in the context of this study.

The difference between the chemical properties of the areas identified as having a high (n=35) and a low (n=35) density of *B. alleghaniensis* trunks was established using univariate ANOVA ( $p < 0.05$ ) for each element and each horizon. The influence of microtopography on the soil

chemistry was measured through univariate ANOVA ( $p < 0.05$ ) for each element and horizon combination. Tukey post-hoc tests were then conducted to determine which features were significantly different and a Hochberg correction was applied to the resulting p-values. For all ANOVA tests, data was standardized when possible prior to analysis. When standardization was not possible, a Kruskal-Wallis test by ranks was used as an alternative to ANOVA.

#### **2.4.4.3 Relationships between the L and F horizons**

The extent of the influence of *B. alleghaniensis* litter on the elemental concentrations of the F horizon was determined using variation partitioning (Legendre & Legendre, 2012). For each element, concentrations were standardized prior to analysis by dividing each value by the measured maximum. Variation partitioning was conducted for each chemical element individually. Explanatory variables included: thickness, pH, and OM content (%) of the F horizon and the mass of *A. pennsylvanicum*, *A. rubrum*, *A. saccharum*, *B. alleghaniensis*, and *F. grandifolia* leaves in the L horizon. A variation partitioning was also conducted for pH in the F horizon. The OM content of the F horizon, the pH of the L horizon and the mass of *A. pennsylvanicum*, *A. rubrum*, *A. saccharum*, *B. alleghaniensis*, and *F. grandifolia* leaves in the L were used as explanatory variables.

In variation partitioning, adjusted  $R^2$  values, that represent variation instead of variance, are used. Negative values are therefore possible and, as a result, the total  $R^2$  values could exceed the expected 1.00 score. These negative values were not included in the analysis because they are not indicative of a relationship between variables (Legendre & Legendre, 2012). These values can develop when an explanatory variable has no relationship with the factor or when two variables have a strong negative correlation.

A matrix of distance-based Moran's Eigenvector Maps (dbMEM) was also considered as an explanatory variable for variation partitioning in the F horizon (Borcard & Legendre, 2002; Legendre & Legendre, 2012). The dbMEMs are based on the structure of the sampling design and are constructed independently from the chemical properties of the samples. Using the absolute and relative location of the individual soil sampling points, a series of dbMEMs are produced. Each dbMEM represents one possible spatial pattern, ranging from large to fine scale, that could theoretically exist based on the position of the sampling points. These dbMEMs were introduced into the variation partitioning exercises conducted for each element. When a significant correlation was found between the dbMEMs matrix and an elemental pattern, the eigenvector maps were considered as representing a spatially-structured variable

that influences the distribution of the element in the plot. In instances where an overlap between the dbMEMs and another explanatory factor occurred (intersections in the Venn diagram), it was assumed that this other factor and the TE shared a similar spatial pattern. However, when the dbMEMs alone explained a fraction of the variation, the dbMEMs were considered as a stand-in for an unaccounted environmental factor.

## 2.4.5 Complementary biogeochemical data

**Elemental soil pools.** The Cd, Mg, Mn and Zn soil pools ( $\text{mg m}^{-2}$  or  $\text{g m}^{-2}$ ) were computed for the first 30-cm of the B horizon, where the bulk of the root network is located (Chen et al., 2013; Côté et al., 2003). Elemental pools were calculated using mean soil density data available for the Hermine (Courchesne et al., 2005) and the elemental concentrations measured at each sampling point.

**Litterfall elemental fluxes.** Total litterfall was measured over three years at the Hermine watershed by Fyles (1994). Over an average year,  $330 \text{ g (dry mass) m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  of litter was produced. An exceptional year yielded  $444 \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ . We therefore selected a litterfall production of  $367.5 \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ . With this litterfall rate, the flux of elements in litterfall was calculated using: a) the mean elemental concentration of the fresh leaves of each tree species and b) the relative contribution of each species to the total leaf litter mass measured at each sampling point. Equation 1 shows the calculation made, for each sampling point of the high and low *B. alleghaniensis* density areas, to estimate the annual elemental flux in the litterfall:

Equation 1:

$$EL_{px} = 0.3675 \times [(C_{AP} \times f_{AP}) + (C_{AR} \times f_{AR}) + (C_{AS} \times f_{AS}) + (C_{BA} \times f_{BA}) + (C_{FG} \times f_{FG})]$$

Where EL is the mass of an element (E) in the annual litterfall (L) flux ( $\text{mg}$  or  $\text{g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ ) at any sampling point (px), 0.3675 is the measured litterfall flux ( $\text{kg (dry mass) m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ ), C is the mean element content in fresh *A. pennsylvanicum*, *A. rubrum*, *A. saccharum*, *B. alleghaniensis* or *F. grandifolia* leaves ( $\text{mg}$  or  $\text{g kg}^{-1}$ ) and f is the fraction of *A. pennsylvanicum*, *A. rubrum*, *A. saccharum*, *B. alleghaniensis* or *F. grandifolia* leaves in the total leaf litter mass at any sampling point.

**Throughfall elemental fluxes.** In 2006, throughfall was collected in the Hermine catchment. The collectors were made of a 30-cm in diameter plastic funnel connected to buried acid-

washed 4 L containers and installed in the catchment to reflect differences in vegetation (Courchesne et al., 2005). Two collectors were located in an area with a high *A. saccharum* density and two others were placed in areas with a high *B. alleghaniensis* density. Throughfall was sampled and analysed (AAS or ICP-MS, as above) once a month over the course of the growing season, between May and November 2016, for a total of six samples per collector. In the Hermine, previous work estimated that a mean depth of 700 mm yr<sup>-1</sup> reaches the forest floor as throughfall (Bélanger et al., 2012). The annual throughfall flux of Cd, Mg, Mn, and Zn was estimated using this water flux and the mean elemental concentrations measured in the throughfall of the *A. saccharum* and *B. alleghaniensis* dominated areas.

## 2.5 Results

### 2.5.1 Location and morphometric properties of the trees

The total number of trees present within the plot and the buffer band, in the high and low *B. alleghaniensis* density areas along with tree metrics are presented in Table I. Tree counts show that there are five main tree species on sites (*A. pennsylvanicum*, *A. rubrum*, *A. saccharum*, *B. alleghaniensis* and *F. grandifolia*) and three very minor ones (*A. balsamea*, *B. papyrifera* and *P. grandidentata*). The species *A. rubrum*, *A. saccharum* and *B. alleghaniensis* have a similar DBH and height and are larger than *F. grandifolia* and *A. pennsylvanicum*, the latter belonging to the lower tree stratum. The estimated canopy size is larger for *A. rubrum* than for *A. saccharum* and *B. alleghaniensis* with the lone *P. grandidentata* being the largest individual on site. Tree count further shows a marked difference between the number of *B. alleghaniensis* trunks in the high and low density areas. Inversely, the low *B. alleghaniensis* density area has more *A. saccharum* trunks than the low *B. alleghaniensis* density zone. The differences between the two areas for *A. rubrum* trunks are proportionally not as important as they are for *B. alleghaniensis* and *A. saccharum*. Furthermore, the *A. pennsylvanicum* and *F. grandifolia* abundances are similar between the high and low *B. alleghaniensis* density areas. Some species, such as *A. balsamea*, *B. papyrifera* and *P. grandidentata*, are present in limited number around the plot. Consequently, they were not considered as major factors in the study.



Table I. Number of trees within the sampling plot (Total), the high *B. alleghaniensis* density area, and the low *B. alleghaniensis* density area and mean (standard deviation in parenthesis) diameter at breast height (DBH), tree height and canopy ground surface projection for all tree species.

Species	Trees total <sup>1</sup>	Trees high	Trees low	DBH (cm)	Height (m)	Canopy projection (m <sup>2</sup> )
	n	BA n	BA n			
AB <sup>2</sup>	5	5	0	8.1 (4.0)	6.0 (3.4)	NA NA
AP	135	58	62	4.45 (1.8)	6.3 (2.8)	7.84 (1.69)
AR	23	14	9	24.8 (6.2)	18.3 (3.9)	48.08 (15.74)
AS	102	29	56	22.5 (11.7)	16.2 (5.9)	25.63 (15.17)
BA	62	46	10	20.6 (10.2)	17.0 (5.3)	14.98 (7.00)
BP	1	1	0	14.6 --	30.6 --	37.66 --
FG	67	29	27	10.8 (6.5)	10.1 (4.8)	18.74 (12.38)
PG	1	1	0	52.3 --	31.0 --	129.58 --

<sup>1</sup> The total number of trees in the plot corresponds to the sum of the number of trees within the sampling plot and the 10 m border around the plot. The number of trees in the high and low *B. alleghaniensis* density areas also include the trees present in a 10 m buffer band around each area.

<sup>2</sup>AB: *Abies balsamea*, AP: *Acer pennsylvanicum*, AR: *Acer rubrum*, AS: *Acer saccharum*, BA: *Betula alleghaniensis*, BP: *Betula papyrifera*, FG: *Fagus grandifolia*, PG: *Populus grandidentata*

The standard deviation values for DBH and height reveal a large range of sizes for *A. pennsylvanicum*, *A. saccharum*, *B. alleghaniensis* and *F. grandifolia*. This suggests that these four species established themselves over more than one period and, in the case of species with smaller trees, that they are still actively regenerating. On the other hand, *A. rubrum* trunks are mostly mature and the range of DBH is much smaller. This would suggest that the *A. rubrum* within the plot are all approximately of the same age and not actively regenerating.

### 2.5.2 Chemical properties of the fresh tree leaves

Mean elemental concentrations of the fresh leaves of *A. pennsylvanicum*, *A. rubrum*, *A. saccharum*, *B. alleghaniensis*, and *F. grandifolia* are presented in Table II and Figure 12. All elemental concentrations are higher in *B. alleghaniensis* leaves than in the other species. These differences are particularly large and significant for Cd, Zn and, to a lesser extent, Pb. The pH

of ground and dried leaves is acidic for all tree species with *A. saccharum* having the lowest pH levels.

Table II. Mean (standard deviation in parenthesis) pH values and elemental concentrations of the fresh leaves (n=10) of the five main tree species on the site.

Species	pH	Ca (g kg <sup>-1</sup> )	Cd (mg kg <sup>-1</sup> )	Mg (g kg <sup>-1</sup> )	Mn (g kg <sup>-1</sup> )	Pb (mg kg <sup>-1</sup> )	Zn (mg kg <sup>-1</sup> )
AP <sup>1</sup>	4.71 <sup>a2</sup> (0.12)	16.31 <sup>a</sup> (3.34)	0.58 <sup>a</sup> (0.21)	2.54 <sup>a</sup> (0.46)	1.26 <sup>a</sup> (0.36)	0.39 <sup>a</sup> (0.12)	37.0 <sup>a</sup> (6.8)
AR	4.39 <sup>b</sup> (0.20)	10.38 <sup>b</sup> (3.90)	0.23 <sup>b</sup> (0.10)	1.39 <sup>b</sup> (0.34)	0.69 <sup>b</sup> (0.47)	0.30 <sup>b</sup> (0.26)	31.3 <sup>ab</sup> (5.2)
AS	3.95 <sup>c</sup> (0.14)	15.67 <sup>a</sup> (4.36)	0.24 <sup>b</sup> (0.08)	1.60 <sup>b</sup> (0.36)	1.54 <sup>a</sup> (0.73)	0.26 <sup>b</sup> (0.07)	32.8 <sup>ab</sup> (6.1)
BA	4.84 <sup>d</sup> (0.20)	18.65 <sup>a</sup> (3.22)	3.20 <sup>c</sup> (0.79)	2.91 <sup>a</sup> (0.56)	2.06 <sup>a</sup> (0.76)	1.03 <sup>c</sup> (0.39)	411 <sup>c</sup> (76.0)
FG	4.98 <sup>c</sup> (0.18)	8.58 <sup>b</sup> (1.18)	0.11 <sup>d</sup> (0.06)	1.50 <sup>b</sup> (0.27)	0.74 <sup>b</sup> (0.17)	0.30 <sup>ab</sup> (0.05)	27.8 <sup>b</sup> (4.9)

<sup>1</sup>AP: *Acer pennsylvanicum*, AR: *Acer rubrum*, AS: *Acer saccharum*, BA: *Betula alleghaniensis*, FG: *Fagus grandifolia*

<sup>2</sup>Different letters between species for a given chemical variable indicates significant differences following univariate ANOVA tests (p<0.05).

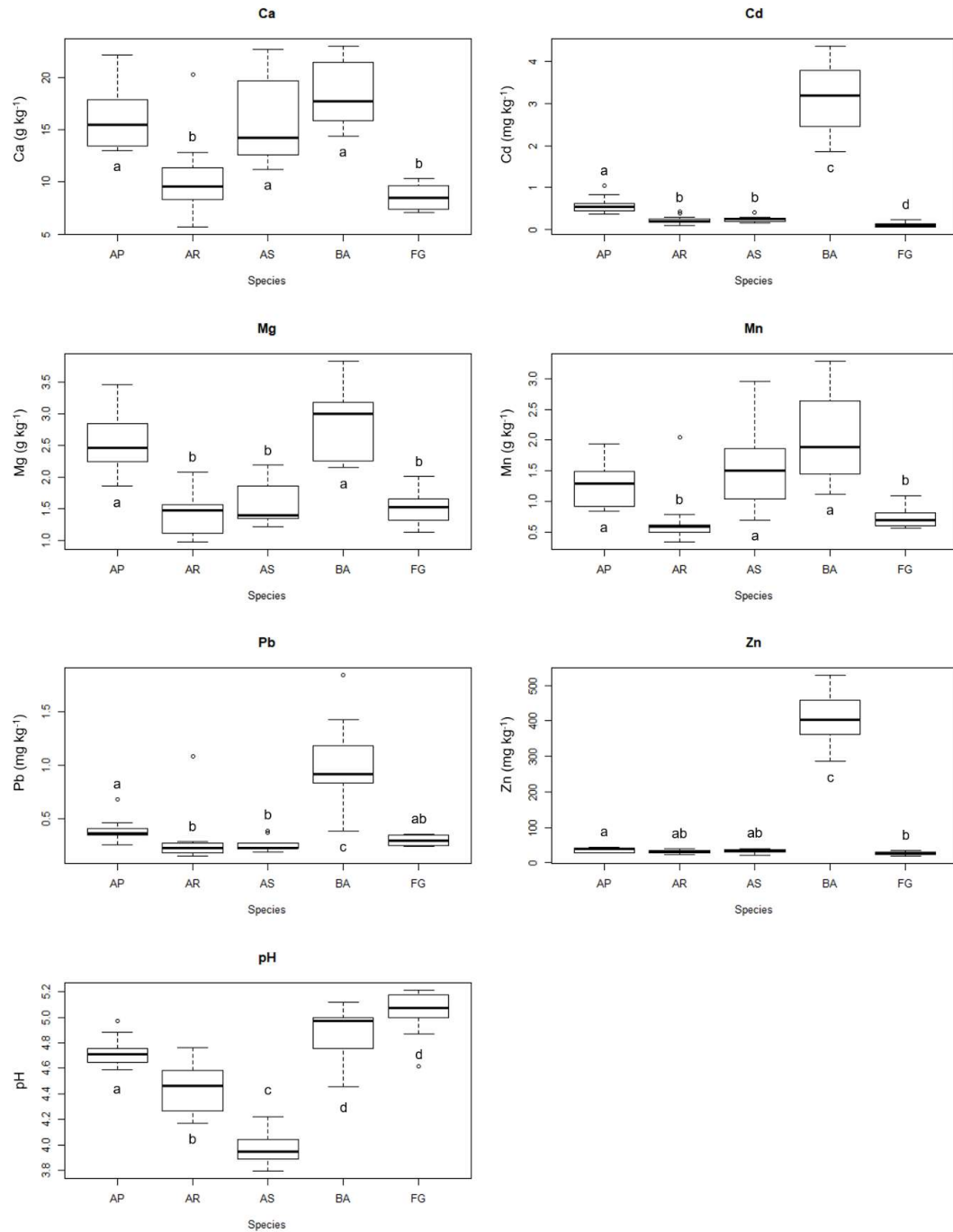


Figure 12. Boxplot distribution of the elemental concentrations and pH values of fresh leaves from the five main tree species (n=10) at the site. Different letters between species for a given chemical variable indicate significant differences following univariate ANOVA test ( $p < 0.05$ ). AP: *Acer pennsylvanicum*, AR: *Acer rubrum*, AS: *Acer saccharum*, BA: *Betula alleghaniensis*, FG: *Fagus grandifolia*

### 2.5.3 Composition of the soil litter (L) horizon

The floristic origin of the tree leaves composing the litter (L) layer is presented in interpolation maps (Fig. 13). For all species except *A. pennsylvanicum*, the spatial distribution of leaves in the litter closely reflects the distribution of individual tree throughout the plot. The sharpest gradients in leaf abundance are observed for *B. alleghaniensis* and *A. saccharum* and are structured in opposite directions from the west side (high *B. alleghaniensis*, low *A. saccharum*) to the east side (low *B. alleghaniensis*, high *A. saccharum*) of the plot. The *A. rubrum* leaves are mostly concentrated around a cluster of *A. rubrum* trunks in the western end of the site. No distinct pattern of *A. pennsylvanicum* or *F. grandifolia* leaves can be found, reflecting the more scattered and even distribution of the trees.

### 2.5.4 Chemical properties of the F and B soil horizons

The interpolation maps for the Ca, Cd, Mg, Mn, Pb, and Zn concentrations and pH in water in the F and B horizons are presented in Figure 14. In the F horizon, a similar spatial structure exists for Cd and Zn concentrations with higher levels being measured on the western end of the site (Fig. 14), where there is a higher density of *B. alleghaniensis* trunks (Fig. 13). The Ca concentrations and pH values also present a similar pattern in the F horizon. In the B horizon, the opposite trend exists for Cd and Zn, and the western end of the site has a lower concentration of these two TE. The trend in Zn concentration was also highly similar to pH in the B horizon. The distribution of Mg follows the same pseudo-pattern as Ca in the F horizon, however no statistically significant trend exists. In the B horizon, Mg concentrations are lower on the western end of the plot. In both the F and B horizons, the distribution of Mn and Pb are highly variable and do not follow any clear pattern. In the B horizon, the Mn concentrations of two sites were excluded from subsequent statistical analysis because they were higher than the mean by over twice the standard deviation and strongly skewed the data set.

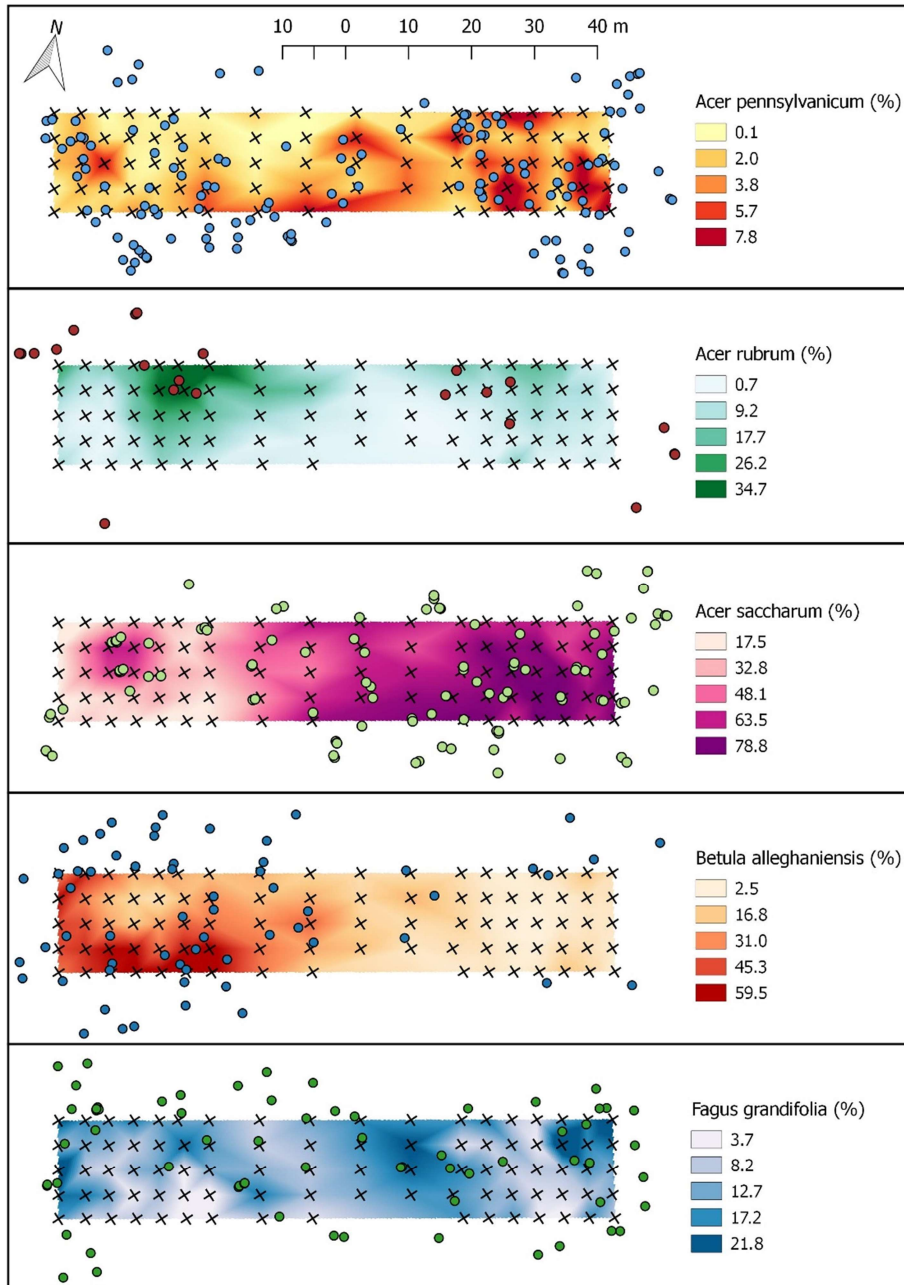


Figure 13. Interpolation maps of the relative contribution of the five main tree species (% dry mass) to the total identifiable fraction of the leaf litter. The crosses represent the soil sampling points whereas the dots identify the position of individual trees of a given species within the sampling plot and the 10 m buffer band around the plot.

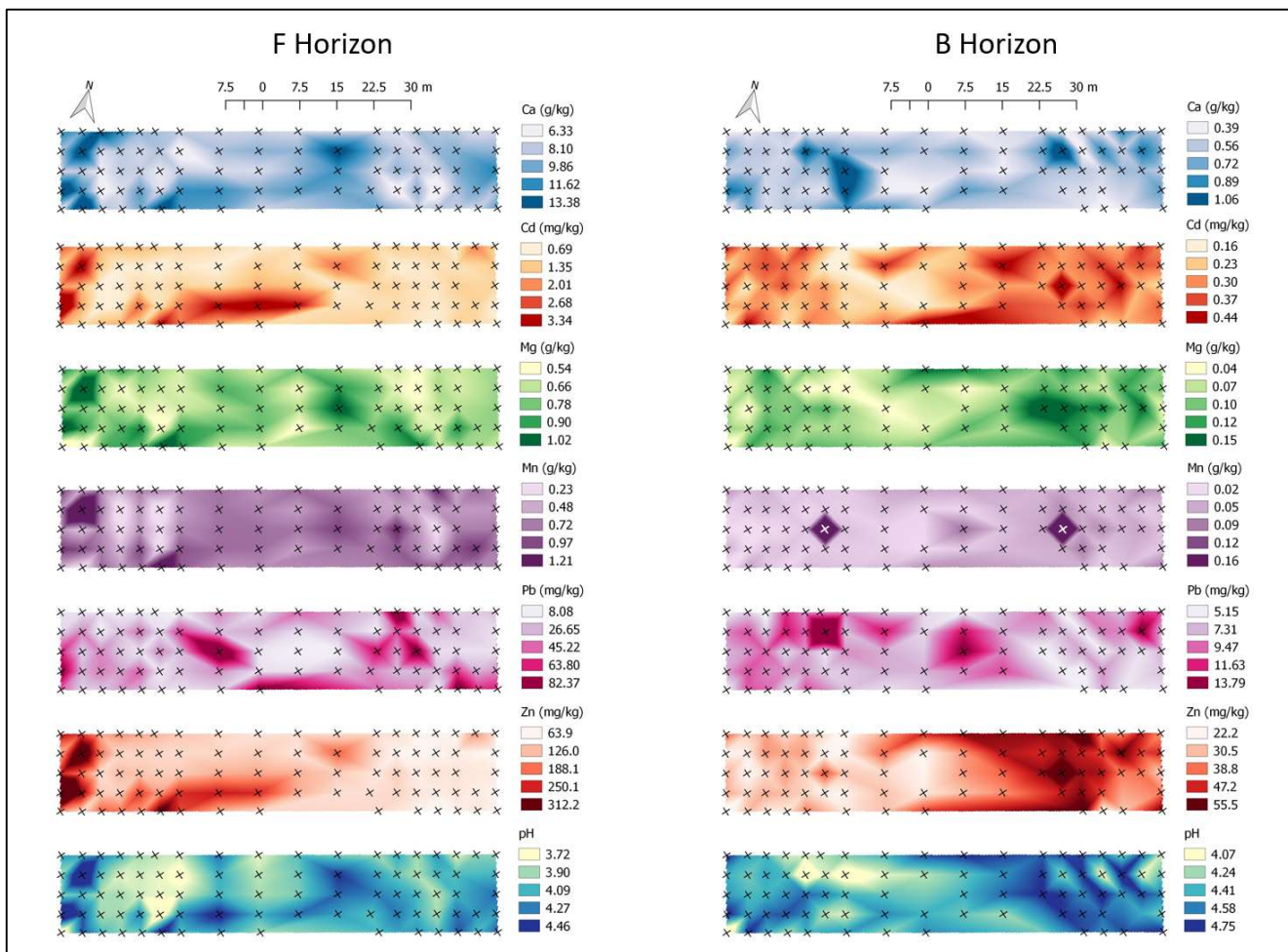


Figure 14. Interpolation maps for Ca, Cd, Mg, Mn, Pb, and Zn concentrations and pH values in the F and B soil horizons. The crosses represent the soil sampling points. Mn levels at two points (#42 and 49 – white crosses) in the B horizon exceeded the concentration scale and reached  $0.36 \text{ g kg}^{-1}$

Mean elemental concentrations, pH values and OM content of the F and B horizons are presented in Table III. There is a significant difference between the high and low *B. alleghaniensis* density areas for Cd and Zn concentrations in both the F and B horizons. As seen in Figure 14, Cd and Zn are higher in the high *B. alleghaniensis* area of the F but lower in the same area of the B horizon. In the B horizon, pH values and Mg and Mn concentrations are significantly lower in the high *B. alleghaniensis* density areas. The ANOVA tests did not reveal any significant link between the four microtopography features and the elemental concentrations in the F and B horizons (*data not shown*).

Table III. Mean (standard deviation in parenthesis) pH, organic matter content (OM), and Ca, Cd, Mg, Mn, Pb, and Zn concentrations in the F and B soil horizon samples across the whole sampling plot (Total), and in the high and low *B. alleghaniensis* (BA) density areas.

		pH	OM (%)	Ca (g kg <sup>-1</sup> )	Cd (mg kg <sup>-1</sup> )	Mg (g kg <sup>-1</sup> )	Mn (g kg <sup>-1</sup> )	Pb (mg kg <sup>-1</sup> )	Zn (mg kg <sup>-1</sup> )
<b>F Horizon</b>									
	Total	3.99 (0.25)	83.5 (8.64)	8.88 (2.50)	1.38 (0.86)	0.73 (0.17)	0.67 (0.32)	32.68 (26.27)	130.2 (85.87)
	High BA density	3.92 (0.33)	87.4 (5.78)	9.39 (3.39)	1.62* <sup>a</sup> (1.05)	0.76 (0.21)	0.64 (0.45)	28.71 (22.47)	181.9** (108.23)
	Low BA density	4.05 (0.16)	79.9 (9.21)	8.30 (1.38)	1.03 (0.29)	0.69 (0.11)	0.67 (0.23)	35.74 (27.02)	78.8 (19.89)
<b>B Horizon</b>									
	Total	4.39 (0.25)	19.8 (5.60)	0.60 (0.22)	0.29 (0.08)	0.09 (0.04)	0.04 (0.02)	7.85 (2.89)	36.5 (11.79)
	High BA density	4.31** (0.27)	21.0 (6.12)	0.63 (0.24)	0.27* (0.08)	0.08** (0.03)	0.03** (0.01)	8.19 (3.29)	28.8** (7.06)
	Low BA density	4.49 (0.24)	18.9 (5.19)	0.61 (0.21)	0.31 (0.07)	0.11 (0.04)	0.05 (0.02)	7.33 (2.57)	45.4 (10.98)

<sup>a</sup> Significant difference in chemical properties between the high and low BA density areas for a given soil horizon according to the univariate ANOVA test (\*: significant at  $p < 0.05$ , \*\*: significant at  $p < 0.01$ ).

Variation partitioning of the Ca, Cd, Mg, and Zn concentrations of the F horizon are presented in Figure 15. Partitions with more than 50% residuals were not considered as being capable of significantly explaining the variation and, as a result, Mn, Pb, and pH were not retained for analysis. The selected partitions represent the three factors that explained the greatest proportion of the total variation among: thickness, OM content and pH of the F, the absolute mass of the leaves of each species in the L horizon, and dbMEMs. For Ca, the sum of adjusted R<sup>2</sup> values is

1.22, this can be explained by the strong negative correlation between OM and pH. The intersections between these two factors is -0.21, which accounts for the high total  $R^2$  value (see section 2.4.3 in Methods for details).

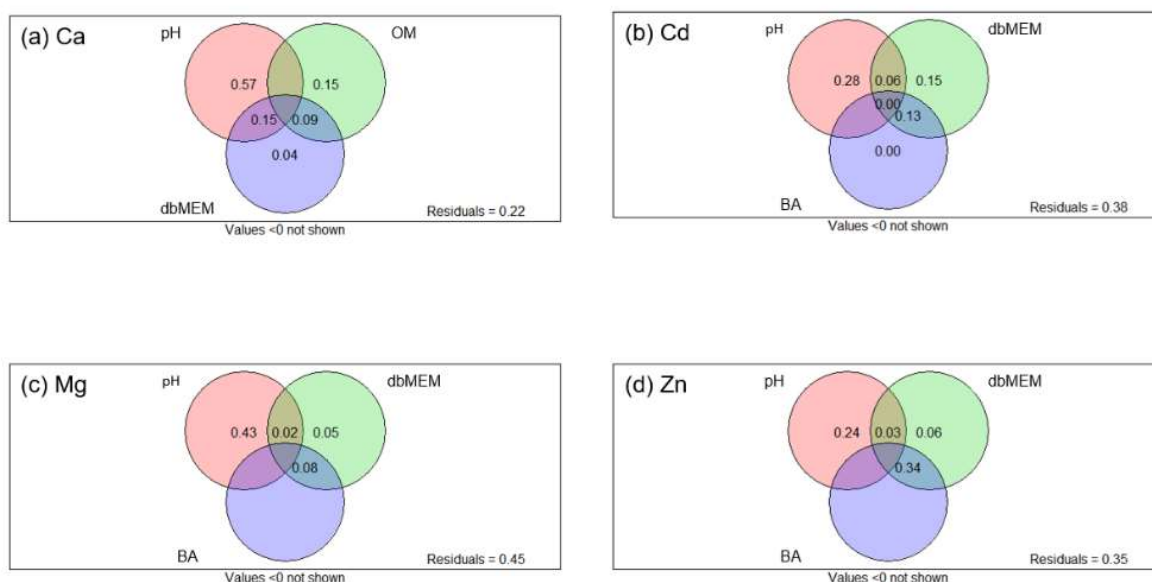


Figure 15. Fractional variation partitioning for Ca, Cd, Mg, and Zn concentrations in the F horizon between significant explanatory variables: pH, % *B. alleghaniensis* leaves in the L horizon (BA), distance-based Moran's eigenvector maps (dbMEM), and organic matter (OM)

For Cd, Mg, and Zn, the influence of *B. alleghaniensis* leaf litter is always associated with an underlying spatial structure, represented by the dbMEMs. This indicates that the spatial structure of *B. alleghaniensis* leaf litter is correlated, to some extent, to the distribution of Cd, Mg, and Zn concentrations in the F horizon. The *B. alleghaniensis* leaf litter patterns are most strongly associated with the Zn patterns and correspond to 34% of the Zn variation. Among the other explanatory factors, pH is the most influential for the distribution of Ca (72%) and Mg (45%). The pH is also associated with 27% of the total Zn variation and 34% of the Cd variation. This highlights the importance of soil pH on the mobility and availability of these elements in the litter layer. For Cd, dbMEMs also explain a total of 34% (solely or in combination) of its variation, with a 6% overlap with pH. The spatial structures that are defined by the dbMEMs are also partially linked to *B. alleghaniensis* leaves for Cd, Mg and Zn. However, a fraction of



the variation explained by dbMEMs is not associated with the variables measured in this study. Therefore, Ca, Mg and Zn are spatially organized by an unknown variable although it does not represent more than 6% of their variation. Finally, OM only appears as a significant contributor for the distribution of Ca in the F horizon.

## 2.6 Discussion

### 2.6.1 Bioconcentration of Cd and Zn in the F horizon

*Cadmium and zinc.* The *B. alleghaniensis* leaves have Cd and Zn concentrations that are, respectively, 13 and 12 times higher than those of the other tree species. High concentrations of Cd in plants are often linked to confusion with Zn or Ca, two essential nutrients (Clemens, 2006; Rascio & Navari-Izzo, 2011). It is therefore not surprising to measure high Cd and Zn contents in the tissues of a same species. The Zn concentrations of *B. alleghaniensis* leaves are within the same range as those found by Likens & Bormann (1970), Gosz et al. (1973), and Morrison (1985). The Cd and Zn concentrations are double those found by Richardson & Friedland (2016) for *B. alleghaniensis* and *B. papyrifera* leaves. The difference between the Cd and Zn concentrations in *B. alleghaniensis* leaves and other species, such as and *F. grandifolia*, is also consistent with past results. Yet, the Cd and Zn levels in *B. alleghaniensis* are less than half the 6.3 mg Cd kg<sup>-1</sup> and 1105 mg Zn kg<sup>-1</sup> levels reported for leaves of plants used for phytoremediation, like *Salix purpurea*, after three years of growth under similar environmental conditions (Courchesne et al., 2017).

The link between the abundance of *B. alleghaniensis* leaves in the L horizon, the chemistry of living *B. alleghaniensis* leaves and TE contents in the F horizon are apparent at the plot scale with significantly higher Cd and Zn concentrations in the high *B. alleghaniensis* density area than the low *B. alleghaniensis* density area (Table III). At a finer spatial scale, the presence of many sampling points with both a high percentage of *B. alleghaniensis* leaves in the L and high Cd and Zn concentrations in the F further documents this link (Fig. 13 and 14). These results reflect the impact of biological cycling by *B. alleghaniensis* on soil Cd and Zn patterns. During the growing season, *B. alleghaniensis* roots take up Cd and Zn that subsequently accumulates in their tissues and, in particular, their leaves. In the autumn, leaf fall creates a fresh L horizon

on top of the forest floor with *B. alleghaniensis* leaves being more abundant around *B. alleghaniensis* trunks. As the decomposition of leaves in the L progresses, the partly-decomposed Cd- and Zn-rich *B. alleghaniensis* leaves are progressively integrated in the F horizon over the following years. Eventually, and providing some level of temporal stability in the forest canopy composition, the stands with more *B. alleghaniensis* trunks and *B. alleghaniensis* leaf litter will develop an F horizon that is enriched in Cd and Zn. Although Cd and Zn are originally present in the structure of *B. alleghaniensis* leaves, the formation of partly humified soil OM in the F could also contribute to the retention of Cd and Zn in this horizon.

Despite the presence of similar spatial patterns between the percentage of *B. alleghaniensis* leaves in the L and Cd and Zn content in the F, the patterns are not an exact match (Fig. 13 and 14). These discrepancies emphasize the importance of scale when studying the effects of vegetation on soils. At the sampling point scale, variation partitioning revealed the influence of soil properties on the TE patterns of the F horizon, with the most significant being pH (Fig. 15). Soil pH is known to strongly impact Cd and Zn retention in soils (Kabata-Pendias, 2010; Lindsay, 1979). The trend is towards a higher Cd and Zn solubility, hence a lower retention, under the more acidic conditions, as seen at many sampling points in this study. The variation partitioning of the pH of the F horizon did not find a significant relationship with any explanatory variable, not even the percentage of *A. saccharum* leaves, even though ground *A. saccharum* leaves are the most acidic and are known to acidify the forest floor (Bélanger et al., 2004; Côté & Fyles, 1994).

Soil OM content had no significant influence on patterns of Cd and Zn concentrations in the F horizon (Fig. 15). This concurs with previous research at the Hermine that has found a rather low affinity of Cd or Zn for soil OM (Sauvé et al., 2003). However, other spatially-structured soil properties or biogeochemical processes that were not quantified in this study could have had an influence on elemental patterns in the F. This is particularly true for Cd, with 15% of its variation being explained by dbMEMs alone (Fig. 15). Throughfall and stemflow are biogeochemical fluxes representing a substantial source of dissolved elements to the soil surface (Levia & Frost, 2003, 2006). The chemical composition and water yield of throughfall and stemflow are also known to vary considerably under different tree species (Carnol & Bazgir, 2013; De Schrijver et al., 2008; Robertson et al., 2000). However, their measurement was not

part to our sampling campaign. Moreover, quantifying the spatial variability in the rate of soil OM decomposition could probably reduce the level of unexplained variation, just like the measurement of soil redox conditions could be relevant for better explaining patterns of elements like Mn.

**Lead.** The Pb pattern in the F horizon does not follow the percentage of *B. alleghaniensis* leaves in the L horizon even though Pb concentrations are three to four times higher in living *B. alleghaniensis* leaves than in any other tree species (Fig. 12). In fact, Pb in the F is linked to none of the measured explanatory variables. This is likely associated with long-term atmospheric deposition. The Pb inputs from the atmosphere were greatly reduced since the 1970s following the removal of Pb from gasoline. Yet, current deposition to soils is still significantly higher than pre-industrial levels (Gélinas et al., 2000; Pratte et al., 2013). The mobility of soil Pb is largely linked to OM and, at sites with a high OM turnover rate, this has led to its migration with DOC towards deeper horizons. This phenomenon is prevalent at more southern sites, where Pb concentrations have been lowered through migration and dilution due to the input of new OM with low Pb concentrations (Johnson & Richter, 2010; Johnson et al., 1995). In a study of sites across Northeastern United States, Richardson et al (2014) however found that, despite the reduction in atmospheric input and in forest floor concentrations, at most sites the mean amounts of Pb in 2011 were not significantly different from those measured in 1980. At the Hermine, OM has a slow turnover rate and some of the Pb associated with past atmospheric deposition is likely still present in the organic horizons. As such, past Pb inputs could still dwarf Pb inputs associated with biological cycling and down out soil patterns associated with vegetation.

**Calcium and magnesium.** The Ca and Mg distribution resembles that of Cd and Zn in the F horizon, but there are no precise Ca and Mg spatial patterns. These two nutrients accumulate in *B. alleghaniensis* leaves at approximately twice the concentrations of *A. rubrum* and *F. grandifolia*. For Mg, the concentrations in *B. alleghaniensis* are also twice those of *A. saccharum* but similar for Ca (Fig. 12). However, once the leaves decompose, the imprint of *B. alleghaniensis* leaves on soils is not as clear as it is for Cd and Zn because, compared to the other tree species, the Ca and Mg loading of *B. alleghaniensis* leaves is not so much higher. The release of Ca and Mg from leaf litter also occurs much faster than for Cd and Zn (Gosz et al.,

1973) and the former elements are taken up faster by roots, directly from organic horizons (Chen et al., 2013). Because of these contrasts in root uptake and cycling rates with respect to Cd and Zn, the Ca or Mg distribution in the F is not associated with present vegetation inputs to the soil surface.

## 2.6.2 Elemental concentrations in the B horizon

**Comparison with F horizons.** The spatial patterns of Cd and Zn in the upper B horizon are contrary to trends observed in the F horizon. In the B horizon, lower Cd and Zn concentrations were measured under the high *B. alleghaniensis* density area than under the low *B. alleghaniensis* density area (Fig. 14). This difference between the F and B horizons suggests that Cd and Zn are preferentially taken up by *B. alleghaniensis* from the mineral horizons in high *B. alleghaniensis* density areas.

Preferential uptake and the subsequent biological cycling of elements were shown to generate soil profiles characterized by elemental depletion in the underlying mineral horizons and their accumulation in the surface organic horizons. Profiles studied by Jobbagy & Jackson (2001) revealed such accumulation of limiting nutrients in the topsoil that was attributed to biological cycling. Similar observations were made by others (Reimann et al., 2007b; Tyler, 2004; Van Nevel et al., 2011). Our results suggest that the same phenomenon could apply to TE, such as Cd and Zn, when they are accumulated at high concentration levels by trees like *B. alleghaniensis*.

**Time required to deplete the soil TE pool.** To determine whether the difference in Cd and Zn concentrations in the B horizon between the two *B. alleghaniensis* density areas could reasonably be associated with the presence of *B. alleghaniensis*, we estimated the time that would be required for preferential uplift by *B. alleghaniensis* to create this difference. First, the standing soil pools of each element in the first 30 cm of the B horizon were calculated using bulk density measurements from Courchesne et al (2005). The ANOVA ( $p < 0.05$ ) showed that pools differed significantly between areas for all elements (Table IV). Second, the current annual elemental uptake by trees was estimated using two proxies, the mass of elements in the annual fluxes of: a) litterfall and b) throughfall. Litterfall fluxes were calculated using Equation 1 whereas samples collected in 2006 were used to estimate the throughfall fluxes (Table IV).

ANOVA tests ( $p < 0.05$ ) revealed significant differences in throughfall pH and dissolved Cd concentration between the *B. alleghaniensis*- and *A. saccharum*-dominated stands, with higher values measured in the former (Fig. 16). The estimated throughfall fluxes are in the same range as those reported by Huang et al (2011). When compared to litterfall, throughfall accounts for an important part of the total quantities of Cd and Zn being returned to the soil surface, despite their low solution concentrations.

Table IV. Mean (standard deviation in parentheses) Cd, Mg, Mn, and Zn standing pool in the first 30 cm of the B horizon, annual litterfall flux and annual throughfall fluxes in the high and low *B. alleghaniensis* (BA) density areas (with difference between areas as high minus low), and the estimated time required to account for the elemental difference in the B horizon between the high and low *B. alleghaniensis* density areas.

	Cd	Mg	Mn	Zn
<b>B-Horizon pool (EB)</b>	<b>mg m<sup>-2</sup></b>	<b>g m<sup>-2</sup></b>	<b>g m<sup>-2</sup></b>	<b>mg m<sup>2</sup></b>
High BA density	65.5 (19.6)	19.8 (7.5)	8.0 (3.4)	6 904 (1694)
Low BA density	75.2 (16.3)	26.4 (8.8)	12.7 (4.2)	10 895 (2635)
High minus low	-9.7 *	-6.6 **	-4.8 **	-3992 **
<b>Litterfall flux (EL)</b>	<b>mg m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup></b>	<b>g m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup></b>	<b>g m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup></b>	<b>mg m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup></b>
High BA density	0.54 (0.20)	0.78 (0.10)	0.56 (0.07)	69.7 (25.6)
Low BA density	0.16 (0.04)	0.62 (0.02)	0.52 (0.03)	20.9 (5.7)
High minus low	+0.38	+0.16	+0.04	+48.8
<b>Throughfall flux (EThr)</b>	<b>mg m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup></b>	<b>g m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup></b>	<b>g m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup></b>	<b>mg m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup></b>
High BA density	0.039	0.198	0.08	62.2
Low BA density	0.024	0.160	0.07	53.9
High minus low	+0.015**	+0.038	+0.01	+8.3
<b>Time required</b>	<b>yr</b>	<b>yr</b>	<b>yr</b>	<b>yr</b>
Litterfall	25.53	42.78	107.74	81.76
Litterfall & Throughfall	24.56	34.2	97.70	69.91

(\*: significant at  $p < 0.05$ , \*\*: significant at  $p < 0.01$ )

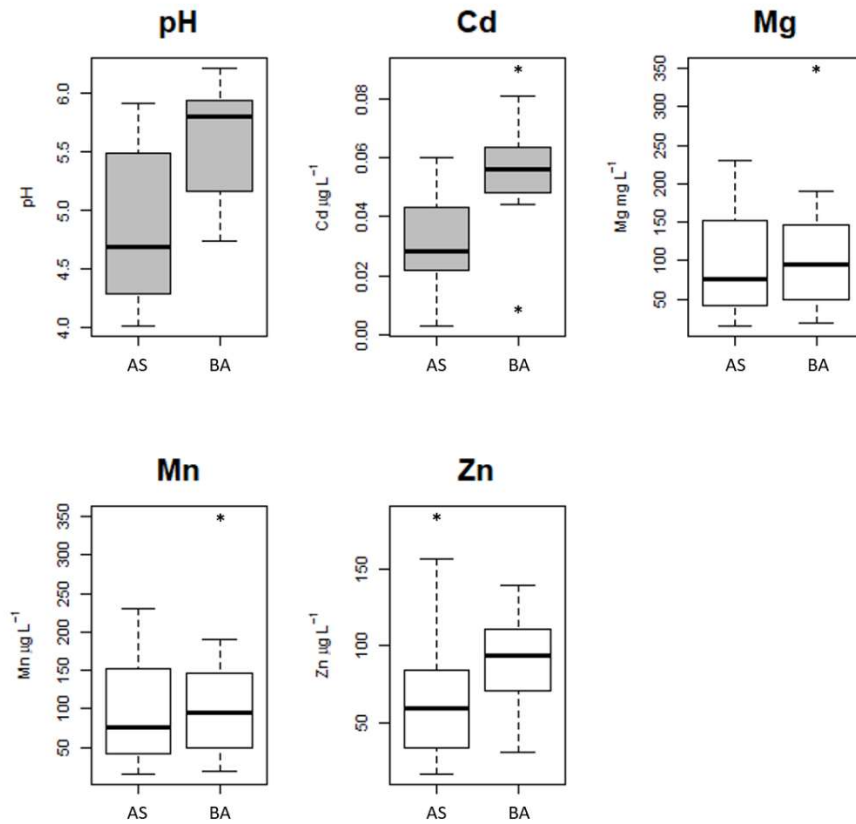


Figure 16. Solution pH and Cd, Mg, Mn and Zn concentrations in the throughfall collected under two *A. saccharum* (AS) and two *B. alleghaniensis* (BA) dominated stands between May and November 2006 (n = 6 events) at the Hermine catchment. Grey boxes indicate significant differences between the *A. saccharum* and *B. alleghaniensis* dominated stands (ANOVA,  $p < 0.05$ )

The time required to generate the measured difference in B horizon TE pools between the two areas was estimated using litter and throughfall fluxes according to:

Equation 2:

$$T_{\Delta} = \frac{-(EB_{Hi} - EB_{Lo})}{(EL_{Hi} - EL_{Lo}) + (EThr_{Hi} - EThr_{Lo})}$$

Where  $T_{\Delta}$  = time (years) required to create the difference in B horizon elemental pools between the high (Hi) and low (Lo) *B. alleghaniensis* density areas (Table IV), EB is the elemental pool in the B horizon (mg or g m<sup>-2</sup>), EL is the annual litterfall flux for a given element (mg or g m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) and EThr is the annual throughfall flux for a given element (mg or g m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>).

Based on these estimates of element uptake rates by trees, a dense *B. alleghaniensis* canopy could create the observed soil pool differences in about 25 years for Cd and in 70-80 years for Zn (Table IV). Time requirements were also computed for Mg (~ 40 years) and Mn (~ 100 years) because levels in the B horizon differed between the high and low *B. alleghaniensis* density areas (Table III).

These calculations implicitly consider that the floristic composition of the forest canopy was constant, or fairly stable, over a certain period, in this case 25 to 110 years. Bélanger et al (2002) reported three age groups for the trees of the Hermine. According to these measurements, the older trees are 160 to 190 years old, an intermediate group varies between 100 to 120 years old and the youngest are approximately 85 years old. The two first groups are composed of AS and *F. grandifolia*, whereas the third group contains AS and *B. alleghaniensis*, with some *F. grandifolia*. Most of the trees of the latter two age-groups grew after the 1920 fire in the southern end of the catchment. This 85 to 100-years age range of the youngest trees encompasses our estimates of the time required (25 to 110 years) to create the elemental differences measured in the B horizon between the high and low *B. alleghaniensis* density areas. This indicates that the past forest regeneration dynamics at the Hermine operated at a rate that allowed the soil pool depletion of Cd, Mg, Mn and Zn to occur under a *B. alleghaniensis*-rich forest stand.

Table IV further reveals that the time requirements vary considerably between elements, despite Cd and Zn having similar mobility in soils. The solid to liquid phase ratio (litterfall flux/throughfall flux) of annual soil inputs in the high *B. alleghaniensis* area is key to understanding this difference. For Cd, the phase ratio is 13.8, which means that 93% of the Cd atoms that annually reach the soil surface are bound to falling leaves that need to decompose before releasing Cd. The residual 7% of the total Cd flux is deposited in the liquid phase via throughfall and is available for transport or uptake. Consequently, Cd tends to be sequestered in the solid phase in the F horizon rather than being rapidly leached in the liquid phase towards the B horizon. In contrast, the phase ratio of Zn inputs to the soil of the high *B. alleghaniensis* density area is 1.12 (Table IV). Because 53% of the total Zn flux is in the form of litterfall, almost half of the newly deposited Zn atoms tends to accumulate in the F, whereas the other half is readily available for leaching.



Over decades, the consequences of such Cd and Zn cycling between soil and trees under a high *B. alleghaniensis* density will likely be that: a) the Cd pool will tend to be enriched proportionally faster than the Zn pool in the F horizon and b) that the Cd pool will tend to be depleted relatively faster than the Zn pool in the B horizon. However, a different trend is observed and, under the *B. alleghaniensis* canopy, the relative depletion  $((EB_{Lo} - EB_{Hi})/EB_{Lo})$  of Zn in the B is more important than for Cd. With a mean Cd: Zn mass ratio of 1:125, this discrepancy can be attributed to their relative abundance in the soil that leads to an increased mobility of Cd because Zn competes more efficiently for soil cation exchange sites. As a result, Cd is depleted from the B horizon and leached from the organic horizons faster than Zn.

**Limitations.** Of note is that the elemental uptake estimates (EL + EThr) reported in Table IV and used to compute the time required to create the elemental differences in soil pools under different densities of *B. alleghaniensis* canopies represent rough approximations. We equated total annual elemental uptake from the soil to the sum of two fluxes from the trees, leaf litterfall and throughfall, recognizing the fact that part of the latter flux is of atmospheric origin. Also, stemflow was not measured although it could have a significant impact on soil patches around trunks. Moreover, because biomass and element concentrations in roots, branches and trunks were not available over time for the Hermine, temporal differences in elemental storage in trees could not be used to estimate annual uptake. In short, our calculations underestimated true elemental uptake by trees at the Hermine. Therefore, the time requirement estimates of Table IV should be considered as upper limit values.

### **2.6.3 On the relationship between vegetation, the F horizon, and the B horizon**

The soil of the Hermine has been developing since the end of the last glaciation, some 12-13 000 years ago. In these young profiles, the response of the different soil horizons to environmental changes is not of the same magnitude and does not occur at the same rate. Organic horizons, which renew themselves at a faster rate and are composed of younger materials than mineral horizons, are more responsive than mineral horizons. In contrast, the mineral soil horizons are more strongly buffered against changes than organic horizons and can develop chemical properties that far outlast the processes responsible for their formation. This

can explain why TE patterns associated with the current vegetation at the Hermine are more prominent in the F than the B horizon, despite both horizons bearing the imprint of the presence of *B. alleghaniensis*.

Our results focus on how vegetation influences soil chemistry on a multi-decadal time scale. The vegetation at the Hermine is the reflection of regional climatic conditions and of local disturbances that have happened over the past centuries, which include changes in dominant species, insect infestation, wild fires and timber harvest. We showed that the elemental soil content in both the F and B horizons is in part the reflection of the current vegetation composition at the Hermine and of the timeframe of past vegetational succession. However, a non-negligible fraction of the total variation in soil TE content is associated with unknown/undetermined factors than may, or may not, be related to the current vegetation composition. Indeed, the observed chemical patterns in F and B horizons are the result of the superimposed effect of a variety of biogeochemical processes that can be unique, random, or recurrent in time and are often unequally distributed in space. As such, the spatial patterns we observed are palimpsest formed by the combined effect of past phenomenon and current processes, one of them being the chemical imprint left by the activity of current trees. In turn, the persistence of the imprints, once formed, will vary as a function of several processes including the stability of the vegetation properties, the decomposition dynamics of soil OM and the relative mobility of elements in the soil.

## 2.7 Conclusion

The assessment of the floristic origins of the fresh litter (L) layer of the soil together with the chemical analysis of living leaves and of the surface (F and upper B) horizons revealed the presence of plant-driven soil patterns for most elements studied in the AS dominated forest of the Hermine watershed, the presence of a dense cluster of *B. alleghaniensis* indeed left a distinctive imprint on the chemistry of soil horizons. In the organic F horizon, Cd and Zn accumulated more under a denser *B. alleghaniensis* canopy, following the decomposition of a TE-enriched litter layer. This pattern could be detected both at the plot and at the fine, sampling point, scales. In the mineral upper B horizon, a denser *B. alleghaniensis* canopy was associated with a depletion of the Cd and Zn pools compared to the low *B. alleghaniensis* density area,

following their preferential absorption by *B. alleghaniensis* roots. It was estimated that this soil TE depletion could develop at the decadal scale, a time frame that corresponds to the forest succession dynamics of the Hermine stand. The influence of *B. alleghaniensis* on TE biogeochemistry in the Hermine extended beyond the role of its TE-rich leaf litter since throughfall under *B. alleghaniensis* was also enriched in Cd compared to AS throughfall. This implies that dissolved TE cations in throughfall, that are more readily mobile in the soil than TE from litterfall, are most probably involved in establishing the chemical imprint of *B. alleghaniensis* on soil. Soil properties, notably pH, and past atmospheric Pb deposition also impacted on TE patterns in the soil.

Past research found that vegetation, in particular trees, had a significant influence on the vertical profiles of nutrient concentrations in soils (Jobbagy & Jackson, 2001, 2004; Tyler, 2004). Our research further showed that similar elemental profiles could develop for TE like Cd and Zn and that they could form in a forest ecosystem that had not been impacted by proximal and intense TE sources. We also established the existence of spatial meter-scale TE patterns in surface soil horizons that were significantly linked to the biological cycling of TE by trees like *B. alleghaniensis*. These results open new perspectives for the study of TE cycling in forests and of the relative contribution of biogeochemical processes to the formation of TE patterns in the soils of quasi-unpolluted areas.

## Chapitre 3. Discussion générale

### 3.1 Cycles de cadmium et de zinc dans les horizons de surface

L'étude des patrons spatiaux d'accumulation de ET dans les horizons de surface du sol du bassin-versant de l'Hermine a permis de déterminer quel rôle *B. alleghaniensis* joue dans la formation de ces patrons. Comparativement aux autres espèces arborescentes dominantes sur le site, *B. alleghaniensis* accumule des concentrations élevées de Cd, Zn et Pb dans ses feuilles. Ces données sont cohérentes avec ce qui est connu à propos des arbres du genre *Betula* et, plus globalement, des espèces pionnières (Gosz et al., 1973; Tarricone et al., 2015). Le contenu élevé en ET des feuilles est associé à l'absorption préférentielle de ces éléments au niveau des racines de *B. alleghaniensis* et leur transport vers les feuilles. Cette prise en charge accrue au niveau des racines est, à son tour, associée à des patrons d'appauvrissement dans l'horizon B. À la fin de la saison de croissance, les feuilles tombent et forment l'horizon L du sol. Les autres horizons organiques sont le fruit de la décomposition de cet horizon. Ainsi, la présence des feuilles enrichies en ET dans la litière entraîne l'enrichissement local de l'horizon F en ces mêmes éléments. Dans le cas d'une canopée où *B. alleghaniensis* abonde, il a été possible d'observer des patrons d'accumulation de Cd et de Zn dans l'horizon F. Néanmoins, ce n'était pas le cas pour Pb, malgré l'enrichissement relatif en Pb des feuilles de *B. alleghaniensis*. L'absence de patron de Pb dans le sol lié à *B. alleghaniensis* serait plutôt liée aux apports atmosphériques passés de Pb qui effacent le signal de la végétation (Gélinas et al., 2000; Pratte et al., 2013).

Les concentrations élevées en Cd et Zn dans les feuilles de *B. alleghaniensis* semblent aussi avoir une influence sur le contenu élémentaire des pluviolessivats. Les échantillons récoltés et analysés en 2006 indiquent une plus grande concentration de Cd sous la canopée de *B. alleghaniensis* que sous AS. Ceci indiquerait qu'une partie du Cd absorbée par les racines de *B. alleghaniensis* est évacuée de la plante à travers les exsudats foliaires. Il s'en suit que les pluviolessivats sous AS ont des moins grandes quantités de Cd que *B. alleghaniensis* étant donné que AS absorbe moins de Cd que *B. alleghaniensis*. Pour Zn, aucune différence significative n'a été trouvée dans les pluviolessivats entre les deux espèces. Deux mécanismes peuvent expliquer cette absence de différence : a) *B. alleghaniensis* est capable de distinguer le Cd du

Zn au niveau de ses feuilles et retient le Zn, qui est un micronutriment ou b) les apports atmosphériques de Zn sont d'un ordre de grandeur supérieur au Zn associé aux exsudats et effacent ainsi, dans le pluviollessivat, le signal associé aux différences de contenu foliaire entre les deux espèces.

Les concentrations de ET dans les pluviollessivats ne sont pas aussi élevés que les concentrations dans la litière, néanmoins, elles représentent des quantités importantes de ET considérant le niveau total de précipitation qui tombe annuellement à l'Hermine. De plus, puisque les ET contenus dans les pluviollessivats sont dissous, donc plus mobiles, ils ne seront donc pas nécessairement retenus par les horizons organiques du sol, contrairement aux apports solides de la litière. Les apports associés aux pluviollessivats et à la litière n'auront ainsi pas le même effet sur la chimie du sol. La figure 17 représente les flux relatifs de Cd et de Zn associés à la litière et aux pluviollessivats sous *B. alleghaniensis* et sous AS. Il est à noter que, malgré ce qui est indiqué par le schéma, l'infiltration des ET contenu dans les pluviollessivats ne se produit pas uniquement verticalement, mais aussi latéralement, selon la topographie du terrain et la présence de racines et autres obstacles dans le sol.

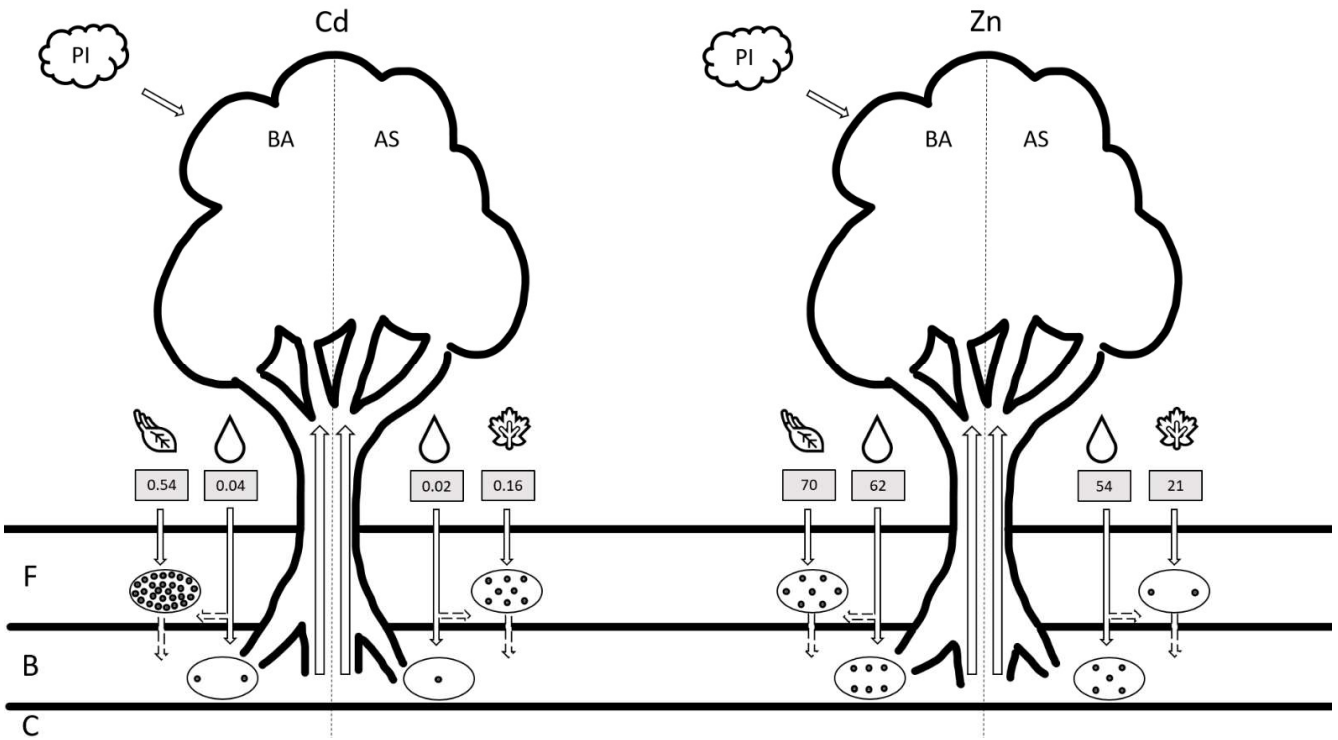


Figure 17. Apports de Cd et de Zn associés à la litière foliaire (icône de feuille) et aux pluviollessivats (icône de goutte d'eau) sous *B. alleghaniensis* (BA) et *A. saccharum* (AS) au bassin-versant de l'Herminie. La masse de chaque élément dans chaque flux annuel est donné dans les rectangles grisés en  $\text{mg m}^{-2} \text{an}^{-1}$ . Les points noirs symbolisent les flux relatifs des éléments contenus dans la litière et le pluviollessivat sous chaque espèce et pour diverses profondeurs dans le sol. Les précipitations incidentes (PI) qui contribuent aux pluviollessivats sont symbolisés par des nuages. Les flèches tiretées représentent les flux élémentaires indirects, liés à la décomposition de la matière organique et le mouvement horizontal des pluviollessivats.

La figure 17 montre que sous *B. alleghaniensis*, la litière ( $0.54 \text{ mg m}^{-2} \text{an}^{-1}$ ) contient dix fois plus de Cd que les pluviollessivats ( $0.04 \text{ mg m}^{-2} \text{an}^{-1}$ ). À l'opposé, pour Zn ces deux quantités sont similaires ( $70$  et  $62 \text{ mg m}^{-2} \text{an}^{-1}$ ). Sous AS, le Cd est surtout déposé dans la litière. Cependant, il y plus de deux fois plus de Zn qui est associé aux pluviollessivats ( $54 \text{ mg m}^{-2} \text{an}^{-1}$ ) qu'à la litière foliaire ( $21 \text{ mg m}^{-2} \text{an}^{-1}$ ). Pour les deux espèces, les ajouts de Cd à la surface du sol sont surtout sous forme de litière et donc moins mobile que le Zn. Au contraire une plus grande proportion du Zn est mobile puisque contenue dans les pluviollessivats. Cette distinction entre la forme préférentielle des dépôts influencera la redistribution verticale et latérale des deux éléments dans le sol.

Étant donné que le Cd accumulé par *B. alleghaniensis* est surtout retourné au sol en tant que litière et est donc moins mobile, les patrons d'appauvrissement dans l'horizon B devraient être plus importants pour le Cd que pour le Zn, qui est plus mobile que le Cd. Cependant, l'appauvrissement relatif du Cd sous *B. alleghaniensis* est moins important que pour le Zn. Ceci explique en partie pourquoi il ne faudrait qu'environ 25 ans pour créer la différence de contenu de Cd dans l'horizon B entre les aires de haute et de basse densité de *B. alleghaniensis*, tandis qu'il faudrait entre 70 et 81 ans pour le Zn (voir Table IV). Ces différences dans le contenu relatif de Cd et de Zn dans l'horizon B peuvent être expliquées par l'abondance de Cd comparativement à Zn. Étant donné que le ratio massique moyen Cd: Zn dans l'horizon B est de 1 :125, le Zn occupe les sites de rétention dans le sol qui auraient été prises par Cd.

Enfin, l'influence de *B. alleghaniensis* sur les concentrations de Cd et de Zn dans l'horizon F et B ne sont pas visibles aux mêmes échelles. Dans l'horizon F, la présence de *B. alleghaniensis* et sa litière ont été corrélées à l'accumulation de Cd et de Zn au niveau des points d'échantillonnage ainsi qu'au niveau de la parcelle d'étude. Dans l'horizon B, l'impact de *B. alleghaniensis* a plutôt été observé au niveau de la parcelle, entre les aires de haute et de basse densité de *B. alleghaniensis*; il n'a pas été possible de voir un effet à une échelle plus fine. L'absence de lien à une échelle plus fine entre *B. alleghaniensis* et les concentrations de Cd et de Zn dans l'horizon B peut être liée au rôle différent des arbres dans les horizons organiques et les horizons minéraux. En effet, cette étude s'est concentrée sur les apports élémentaires associés aux feuilles de *B. alleghaniensis* et leurs répercussions sur l'horizon F. L'analyse de la litière a ainsi permis de caractériser cette variable à une échelle fine. Cependant, aucune mesure semblable n'a été prise pour l'absorption de ces mêmes éléments dans l'horizon B. Tout comme la litière, la distribution des racines à travers les horizons minéraux ne suit pas nécessairement la distribution spatiale des troncs à la surface du site. Afin de quantifier l'absorption des ET à chaque point, il aurait plutôt fallu quantifier la masse de racines de chaque espèce à chaque point. En ce sens, la résolution spatiale des données de l'horizon B n'est pas aussi fine qu'elle l'est pour l'horizon F, ce qui explique en partie pourquoi il a uniquement été possible d'observer des différences entre les aires de haute et de basse densité de *B. alleghaniensis* et non des patrons à plus fine échelle.

### **3.2 Influence à long terme de la déposition atmosphérique de plomb**

L'analyse des concentrations de Pb dans le sol et dans la végétation a permis d'observer l'effet durable des dépôts atmosphériques passés de Pb. Ces données sont cohérentes avec plusieurs autres études sur le Pb dans le sol dans des environnements forestiers similaires (Richardson et al., 2014). En effet, les études à long terme sur les concentrations de Pb à la surface du sol montrent que, globalement, la tendance des concentrations de Pb dans les horizons organiques est à la baisse, comparativement à celles mesurées dans les années 1970 alors que le Pb était toujours présent dans l'essence (Johnson et al., 1995). Cette réduction de la concentration est due aux apports de litière nouvelle qui contient des concentrations moins importantes de Pb (Johnson & Richter 2010; Johnson et al 1995). Sur une échelle temporelle moins longue que celle de ces études, aucune réduction des concentrations de Pb dans les horizons F et B n'a cependant été constatée depuis l'analyse initiale du site effectuée par Manna en 2003, il y a plus de 15 ans (Manna, 2003). Considérant la vitesse (lente) de décomposition de la MO à l'Hermine et la variabilité spatiale inhérente de la distribution des ET au site d'étude observée dans cette étude, il n'est pas étonnant de constater l'absence de différence des concentrations en Pb sur 15 ans. Il est toutefois probable que ces valeurs soient inférieures aux concentrations qui auraient pu être observées au cours des années 1970. Les niveaux actuels demeurent néanmoins supérieurs aux concentrations de Pb de l'ère préindustrielle. Il est ainsi possible de constater qu'il y a un effet durable, sur la durée, des ajouts atmosphériques de ET.

### **3.3 Accumulation des éléments traces dans l'horizon H**

Les horizons H et Ae n'ont pas été l'objet de cette étude, malgré le fait qu'ils constituent des masses importantes de MO dans sol. L'horizon Ae a été exclue parce que, par définition, ce n'est pas un horizon qui accumule des éléments en quantité importante. Les résultats obtenus pour l'horizon H montrent une distribution de ET qui ne correspond pas à un patron observé dans les autres horizons échantillonnés (voir annexe 1). Bien que ce soit aussi un horizon organique, la nature et l'âge de cette matière sont fort différents de celles des horizons L et F. D'abord, la matière humique du H n'a pas les mêmes propriétés chimiques que la matière



fibrique qui compose l'Horizon F. Les sites de rétention associés à la MO du H sont notamment plus abondants et ont une plus grande affinité, en milieu acide, pour la rétention des cations comme  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ . De plus, considérant que son âge est supérieur à celui du F, l'horizon H a probablement été affecté par un plus grand nombre de perturbations, tels les feux de forêt et la coupe forestière, autant d'impacts qui ont pu altérer ses propriétés chimiques.

En raison de l'âge de l'horizon H, il est aussi probable qu'il soit composé de résidus de litières issues d'espèces arborescentes différentes des espèces actuelles à l'Hermine ou qui étaient présentes en proportions différentes. Celles-ci n'ont peut-être pas accumulé les mêmes niveaux de ET que la végétation actuelle. Les patrons que l'on observe dans le H pourraient ainsi refléter un l'impact d'un autre type de couvert végétal. Qui plus est, les patrons actuels ont uniquement été associés à l'abondance de la litière foliaire de *B. alleghaniensis* à travers le site d'étude. La litière non-foliaire a été exclue de cette étude étant donné que les autres parties des arbres n'ont pas été mesurés. Cependant, même si les concentrations de Zn sont deux fois moins élevées dans les branches de *B. alleghaniensis* que dans ses feuilles, les concentrations de Zn des branches demeurent néanmoins supérieures à celles de plusieurs autres espèces (Gosz, 1973; Likens & Bormann, 1970). Considérant la densité des branches comparativement aux feuilles, elles représentent un lieu d'absorption important pour le Zn. Au niveau des racines, Likens & Bormann (1970) ont mesuré des concentrations de Zn de  $1118 \pm 10 \text{ mg kg}^{-1}$  pour *B. alleghaniensis*, ce qui représente une masse importante de Zn étant donné la densité du matériau et du système racinaire. Peu de données existent sur le contenu en Cd dans les branches, racines et tronc de *B. alleghaniensis*, cependant, tout comme pour Zn, il est probable qu'elles représentent des lieux non-négligeables d'accumulation de Cd. La présence de ces parties (branches, racines, écorces) de *B. alleghaniensis* dans la litière, qui représentent localement des masses importantes, aura nécessairement un effet sur la chimie des horizons où elle se trouve. Étant donné que cette litière ligneuse se décompose plus lentement que les feuilles, les éléments qui s'y trouvent seront immobilisés pour plus longtemps après la chute. Dans le cas des troncs et des grosses branches, ils seront, au fil du temps, incorporés aux horizons F et H avant d'être complètement décomposés. Ils sont ainsi des sources de ET qui sont relâchés sur une plus longue période et qui, localement, auront une influence sur la chimie des horizons F et H.

Dans le même ordre d'idées, l'estimation du temps requis pour créer la différence en Cd, Mg, Mn et Zn de l'horizon B entre les aires à forte ou faible densité de *B. alleghaniensis* a été déterminée en utilisant les flux de litière foliaire et de pluviollessivats de ces éléments sous *B. alleghaniensis* et AS. Ces flux ont été utilisés comme des *proxies* de l'absorption (*uptake*) élémentaire annuel par les arbres. Il s'avère que ces deux flux représentent une sous-estimation de l'absorption totale. Une estimation plus complète de l'absorption inclurait la mesure des concentrations dans les autres parties des arbres (branches, racines) puisqu'elles peuvent représenter une part significative de la litière totale et, de là, des masses de ET transférées au sol. Ces données d'absorption devraient s'accompagner de données sur la croissance annuelle de la biomasse afin de calculer l'entreposage annuel net dans les arbres. Les données sur le stockage élémentaire net annuel dans les arbres permettraient de préciser les estimations du temps requis pour créer les patrons d'appauvrissement observés dans l'horizon B. Considérant tout cela, la présence des différents éléments, leur rétention et leur mobilisation dans l'ensemble des horizons de surface ne sont pas influencées par les mêmes facteurs ou phénomènes, actuels ou passés. L'évolution des patrons d'accumulation et d'appauvrissement des ET dans les horizons F, H et B ainsi que les mouvements de ET entre ces horizons peuvent être partiellement expliquées par les facteurs mesurés ici, par contre une partie de ces variations proviennent d'autres facteurs qui restent à mesurer.

Enfin, l'ANOVA effectuée entre deux aires de la parcelle d'étude peut s'apparenter à une forme de pseudo-réplication tel que défini par Hulbert (1984). Les résultats présentés décrivent des différences significatives de concentration de Cd et de Zn entre les deux aires. Ces différences ont été attribués à la présence de *B. alleghaniensis*, la seule différence observable entre les deux aires. Selon ce seul critère il serait effectivement difficile de confirmer ceci selon ce design expérimental. Néanmoins, les conclusions reposent aussi sur des corrélations avec la litière et des analyses spatiales dans l'horizon F ainsi que le calcul du temps requis pour *B. alleghaniensis* de créer les différences observées entre les deux aires dans l'horizon B. L'ANOVA indique une différence entre les deux aires, définies par la présence de *B. alleghaniensis*, tandis que les analyses subséquentes démontrent plus spécifiquement l'effet de ces arbres sur la distribution de ET à travers le site.

### 3.4 Perspectives de recherche

L'étude ci-présente permet d'observer la relation entre la présence de feuilles d'espèces arborescentes dans la litière et les concentrations d'ET dans les horizons organiques de surface. Cette relation est surtout basée sur l'effet de la décomposition des feuilles sur la chimie de l'horizon F, cependant l'influence des arbres sur l'ensemble des horizons de surface comprend plusieurs autres facettes qui n'ont pas été considérées. Parmi ceux-ci, l'interaction entre les plantes et les précipitations a été brièvement explorée, mais mérite d'être approfondie. Selon les échantillons de pluviollessivats récoltés en 2006, un enrichissement de Cd peut être associé à *B. alleghaniensis*. Ces données ont permis d'ajouter un niveau de précision au modèle d'estimation de l'absorption d'ET par *B. alleghaniensis*. Néanmoins, l'origine de ces cations et leur sort une fois rendus dans le sol n'a pu être déterminé. Il est possible de figurer que les cations solubilisés dans les pluviollessivats s'infiltrent plus profondément que la litière foliaire, néanmoins l'étendue de leur aire d'influence n'a toutefois pu être établie.

Des travaux récents sur le fractionnement des isotopes de Cd dans le sol et les organes de diverses espèces végétales a permis d'identifier en quelle mesure les processus de désorption des composantes du sol, d'absorption par la plante et la translocation vers les divers organes de la plante produisent des signatures isotopiques différentes (Wei et al., 2016; Imseng et al., 2019). Chez les plantes hyperaccumulatrices de Cd, ces signatures ont globalement été caractérisées par l'absorption et la translocation d'isotopes plus légers vers les organes aériens. Une analyse de la signature isotopique des pluviollessivats sous *B. alleghaniensis* et sous les autres espèces présentes sur le site pourrait permettre de déterminer quelle fraction du Cd est associée à la rétention des dépôts secs et quelle fraction peut être associée aux exsudats foliaires. Il serait ainsi possible de déterminer en quelle mesure *B. alleghaniensis* est responsable de l'enrichissement et l'appauvrissement en Cd and les pluviollessivats et le sol et plus globalement l'impact spécifique et locale des arbres sur le contenu en ET des horizons de surface en forêt.

## Conclusion

L'étude effectuée dans le cadre de cette maîtrise a permis d'établir la relation entre la présence de *B. alleghaniensis* et les patrons d'accumulation et d'appauvrissement de Cd et de Zn dans, respectivement, les horizon F et B d'un écosystème forestier non-contaminé. Dans un premier temps, les concentrations de Ca, Cd, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb et Zn ont été mesurées dans les feuilles des cinq principales espèces d'arbres présents sur le site. Ceci a permis de déterminer que *B. alleghaniensis* accumule des concentrations significativement plus élevées de Cd et de Zn, comparativement aux autres espèces. À la fin de la saison de croissance, les feuilles de *B. alleghaniensis*, qui sont enrichies en Cd et en Zn, tombent à proximité de leurs troncs. Une fois décomposées ces feuilles composent l'horizon F. Il a été possible d'associer les concentrations de Cd et de Zn de l'horizon F à l'abondance des feuilles de *B. alleghaniensis* dans la litière. Il n'a pas été possible d'établir un lien entre l'abondance des feuilles de *B. alleghaniensis* dans la litière et les concentrations de Cd et de Zn dans l'horizon B. Toutefois, dans un espace avec plusieurs troncs de *B. alleghaniensis* il a été possible d'observer des concentrations plus faibles de Cd et de Zn dans l'horizon B. Il semblerait qu'à long terme, *B. alleghaniensis* absorbe et provoque un appauvrissement généralisé de Cd et de Zn dans l'horizon B. Grâce aux données passées sur la dynamique de végétation dans le bassin de l'Hermine, il a été possible de déterminer que *B. alleghaniensis* aurait pu causer cet appauvrissement de Cd et de Zn dans l'horizon B en quelques décennies, soit la période de temps associée à l'implantation de *B. alleghaniensis* depuis les dernières perturbations majeures (feux, coupe). Il a ainsi été possible de constater l'influence, à une échelle fine, d'une espèce d'arbre sur la concentration de ET dans les horizons de surface d'un sol forestier non-contaminé.

Enfin, l'ANOVA effectuée entre deux aires de la parcelle d'étude peut s'apparenter à une forme de pseudo-réplication tel que défini par Hulbert (1984). Les résultats présentés montrent des différences significatives de concentrations en Cd et en Zn entre les sols des deux aires. Ces différences ont été attribuées à la présence de *B. alleghaniensis*, le principal facteur de variation entre les deux aires. Avec ce seul critère, il serait cependant difficile de confirmer, hors de tout doute, l'effet de *B. alleghaniensis* sur les concentrations en Cd et Zn du sol. Toutefois, les conclusions de cette étude reposent aussi sur : 1) des corrélations entre la chimie de la litière et

celle du sol, 2) des analyses spatiales de l'horizon F ainsi que 3) une estimation du temps requis pour que *B. alleghaniensis* puisse créer les différences observées entre les deux aires dans l'horizon B. L'ANOVA confirme, d'une part, la différence entre les deux aires, définies par la densité des tiges de *B. alleghaniensis*, tandis que les analyses subséquentes, nommées ci-haut, montrent plus précisément l'effet local des arbres sur la distribution spatiale de ET à travers le site.

## Bibliographie

- Adriaenssens, S., Hansen, K., Staelens, J., Wuyts, K., De Schrijver, A., Baeten, L., . . . Verheyen, K. (2012). Throughfall deposition and canopy exchange processes along a vertical gradient within the canopy of beech (*Fagus sylvatica* L.) and Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst). *Science of The Total Environment*, 420, 168-182. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.12.029>
- Adriano, D. C. (2001a). Biogeochemical Processes Regulating Metal Behavior *Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals* (pp. 29-59). New York, NY: Springer New York.
- Adriano, D. C. (2001b). Introduction *Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals* (pp. 1-27). New York, NY: Springer New York.
- Ali, G. A., Roy, A. G., Turmel, M.-C., & Courchesne, F. (2010). Source-to-stream connectivity assessment through end-member mixing analysis. *Journal of Hydrology*, 392(3-4), 119-135. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.07.049>
- Alloway, B. J. (2013a). Introduction. In J. B. Alloway (Ed.), *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability* (pp. 3-9). Dordrecht: Springer Netherlands.
- Alloway, B. J. (2013b). Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils. In J. B. Alloway (Ed.), *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability* (pp. 11-50). Dordrecht: Springer Netherlands.
- Anderson, H. A., Berrow, M. L., Farmer, V. C., Hepburn, A., Russell, J. D., & Walker, A. D. (1982). A reassessment of podzol formation processes. *Journal of Soil Science*, 33(1), 125-136. doi:10.1111/j.1365-2389.1982.tb01753.x
- Augusto, L., De Schrijver, A., Vesterdal, L., Smolander, A., Prescott, C., & Ranger, J. (2015). Influences of evergreen gymnosperm and deciduous angiosperm tree species on the functioning of temperate and boreal forests. *Biological Reviews*, 90(2), 444-466. doi:10.1111/brv.12119
- Augusto, L., Ranger, J., Binkley, D., & Rothe, A. (2002). Impact of several common tree species of European temperate forests on soil fertility. *Ann. For. Sci.*, 59(3), 233-253.
- Basta, N. T., Ryan, J. A., & Chaney, R. L. (2005). Trace Element Chemistry in Residual-Treated Soil: Key Concepts and Metal Bioavailability *Journal of Environmental Quality*, 34(1), 49-63. doi:10.2134/jeq2005.0049dup
- Bélanger, N., Côté, B., Courchesne, F., Fyles, J. W., Warfvinge, P., & Hendershot, W. H. (2002). Simulation of soil chemistry and nutrient availability in a forested ecosystem of southern Quebec — I. Reconstruction of the time-series files of nutrient cycling using the Makedep model. *Environmental Modelling & Software*, 17(5), 427-445. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S1364-8152\(02\)00007-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1364-8152(02)00007-5)
- Bélanger, N., Coté, B., Fyles, J. W., Courchesne, F., & Hendershot, W. H. (2004). Forest regrowth as the controlling factor of soil nutrient availability 75 years after fire in a deciduous forest of Southern Quebec. *Plant and Soil*, 262(1), 363-272. doi:10.1023/b:plso.0000037054.21561.85

- Bélanger, N., Holmden, C., Courchesne, F., Côté, B., & Hendershot, W. H. (2012). Constraining soil mineral weathering  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  for calcium apportionment studies of a deciduous forest growing on soils developed from granitoid igneous rocks. *Geoderma*, 185–186, 84-96. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.03.024
- Berg, B. (2000). Litter decomposition and organic matter turnover in northern forest soils. *Forest Ecology and Management*, 133(1–2), 13-22. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0378-1127(99)00294-7
- Berg, B., & McClaugherty, C. (2014). *Plant Litter*.
- Binkley, D. (1995). *The Influence of Tree Species on Forest Soils: Processes and Patterns*. Paper presented at the Proceedings of the trees and soil workshop.
- Borcard, D., & Legendre, P. (2002). All-scale spatial analysis of ecological data by means of principal coordinates of neighbour matrices. *Ecological Modelling*, 153(1), 51-68. doi:https://doi.org/10.1016/S0304-3800(01)00501-4
- Borda, M. J., & Sparks, D. L. (2007). Kinetics and Mechanisms of Sorption–Desorption in Soils: A Multiscale Assessment *Biophysico-Chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments* (pp. 97-124): John Wiley & Sons, Inc.
- Borgmann, U., Couillard, Y., Doyle, P., & Dixon, D. G. (2005). Toxicity of sixty-three metals and metalloids to *Hyalella azteca* at two levels of water hardness. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(3), 641-652. doi:doi:10.1897/04-177R.1
- Bothe, H. (2011). Plants in Heavy Metal Soils. In I. Sherameti & A. Varma (Eds.), *Detoxification of Heavy Metals* (pp. 35-57). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Brännvall, M.-L., Bindler, R., Renberg, I., Emteryd, O., Bartnicki, J., & Billström, K. (1999). The Medieval Metal Industry Was the Cradle of Modern Large-Scale Atmospheric Lead Pollution in Northern Europe. *Environmental Science & Technology*, 33(24), 4391-4395. doi:10.1021/es990279n
- Browne, B. A. (1995). Toward a new theory of podzolization. *Carbon forms and functions in forest soils*(carbonformsandf), 253-273.
- Buurman, P., & Jongmans, A. G. (2005). Podzolisation and soil organic matter dynamics. *Geoderma*, 125(1–2), 71-83. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.07.006
- Carnol, M., & Bazgir, M. (2013). Nutrient return to the forest floor through litter and throughfall under 7 forest species after conversion from Norway spruce. *Forest Ecology and Management*, 309, 66-75. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.foreco.2013.04.008
- Chadwick, O. A., Derry, L. A., Vitousek, P. M., Huebert, B. J., & Hedin, L. O. (1999). Changing sources of nutrients during four million years of ecosystem development. *Nature*, 397(6719), 491-497.
- Chen, C.-C., Bearegard, F., Côté, B., Bélanger, N., Courchesne, F., & Hendershot, W. H. (2013). Partitioning of the source of leaf calcium of American beech and sugar maple using leaf Ca/Sr ratios: a predominantly surficial but variable depth of Ca uptake. *Plant and Soil*, 373(1), 229-242. doi:10.1007/s11104-013-1787-9
- Chuan, M., Shu, G., & Liu, J. (1996). Solubility of heavy metals in a contaminated soil: effects of redox potential and pH. *Water, Air, and Soil Pollution*, 90(3-4), 543-556.
- Clemens, S. (2006). Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants. *Biochimie*, 88(11), 1707-1719. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.biochi.2006.07.003

- Cloutier-Hurteau, B., Gauthier, S., Turmel, M.-C., Comtois, P., & Courchesne, F. (2014). Trace elements in the pollen of *Ambrosia artemisiifolia*: What is the effect of soil concentrations? *Chemosphere*, *95*, 541-549. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.113>
- Côté, B., Bélanger, N., Courchesne, F., Fyles, J. W., & Hendershot, W. H. (2003). A cyclical but asynchronous pattern of fine root and woody biomass production in a hardwood forest of southern Quebec and its relationships with annual variation of temperature and nutrient availability. *Plant and Soil*, *250*(1), 49-57. doi:10.1023/a:1022869829862
- Côté, B., & Fyles, J. W. (1994). Nutrient concentration and acid–base status of leaf litter of tree species characteristic of the hardwood forest of southern Quebec. *Canadian Journal of Forest Research*, *24*(1), 192-196. doi:10.1139/x94-027
- Courchesne, F., Côté, B., Fyles, J. W., Hendershot, W. H., Biron, P. M., Roy, A. G., & Turmel, M.-C. (2005). Recent Changes in Soil Chemistry in a Forested Ecosystem of Southern Québec, Canada. *Soil Science Society of America Journal*, *69*(4), 1298-1313. doi:10.2136/sssaj2003.0129
- Courchesne, F., Hallé, J.-P., & Turmel, M.-C. (2002). Bilans élémentaires holocènes et altération des minéraux dans trois sols forestiers du Québec méridional. *Géographie physique et Quaternaire*, *56*(1), 5-17.
- Courchesne, F., Turmel, M.-C., Cloutier-Hurteau, B., Constantineau, S., Munro, L., & Labrecque, M. (2017). Phytoextraction of soil trace elements by willow during a phytoremediation trial in Southern Québec, Canada. *International journal of phytoremediation*, *19*(6), 545-554.
- Cuypers, A., Remans, T., Weyens, N., Colpaert, J., Vassilev, A., & Vangronsveld, J. (2013). Soil-Plant Relationships of Heavy Metals and Metalloids. In J. B. Alloway (Ed.), *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability* (pp. 161-193). Dordrecht: Springer Netherlands.
- Dalenberg, J., & Van Driel, W. (1990). Contribution of atmospheric deposition to heavy-metal concentrations in field crops. *Netherlands journal of agricultural science: issued by the Royal Netherlands Society for Agricultural Science*, *38*, 369-379.
- Davidson, C. M. (2013). Methods for the Determination of Heavy Metals and Metalloids in Soils. In J. B. Alloway (Ed.), *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability* (pp. 97-140). Dordrecht: Springer Netherlands.
- De Schrijver, A., Staelens, J., Wuyts, K., Van Hoydonck, G., Janssen, N., Mertens, J., . . . Verheyen, K. (2008). Effect of vegetation type on throughfall deposition and seepage flux. *Environmental Pollution*, *153*(2), 295-303. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2007.08.025>
- Duchesne, L., Ouimet, R., Camiré, C., & Houle, D. (2001). Seasonal nutrient transfers by foliar resorption, leaching, and litter fall in a northern hardwood forest at Lake Clair Watershed, Quebec, Canada. *Canadian Journal of Forest Research*, *31*(2), 333-344. doi:10.1139/x00-183
- Friedland, A. J., & Miller, E. K. (1999). Major-Element Cycling in a High-Elevation Adirondack Forest: Patterns and Changes, 1986–1996. *Ecological Applications*, *9*(3), 958-967. doi:10.1890/1051-0761(1999)009[0958:MECIAH]2.0.CO;2
- Fyles, J. W., Côté, B., Courchesne, F., Hendershot, W. H., & Savoie, S. (1994). Effects of base cation fertilization on soil and foliage nutrient concentrations, and litter-fall and



- throughfall nutrient fluxes in a sugar maple forest. *Canadian Journal of Forest Research*, 24(3), 542-549. doi:10.1139/x94-071
- Gadd, G. (2007). Transformation and mobilization of metals, metalloids, and radionuclides by microorganisms. *Biophysico-chemical processes of heavy metals and metalloids in soil environments*. Wiley, Hoboken, 53-96.
- Gélinas, Y., Lucotte, M., & Schmit, J.-P. (2000). History of the atmospheric deposition of major and trace elements in the industrialized St. Lawrence Valley, Quebec, Canada. *Atmospheric Environment*, 34(11), 1797-1810. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00336-2
- Goldschmidt, V. M. (1937). The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. The seventh Hugo Müller Lecture, delivered before the Chemical Society on March 17th, 1937. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 655-673.
- Gosz, J. R., Likens, G. E., & Bormann, F. H. (1973). Nutrient Release From Decomposing Leaf and Branch Litter in the Hubbard Brook Forest, New Hampshire. *Ecological Monographs*, 43(2), 173-191. doi:10.2307/1942193
- Harrison, R. M., Laxen, D. P. H., & Wilson, S. J. (1981). Chemical associations of lead, cadmium, copper, and zinc in street dusts and roadside soils. *Environmental Science & Technology*, 15(11), 1378-1383. doi:10.1021/es00093a013
- Hendershot, W. H., Lalonde, H., & Duquette, M. (2007). Soil Reaction and Exchangeable Acidity. In E. G. Gregorich & M. R. Carter (Eds.), *Soil sampling and methods of analysis* (pp. 173-178). Boca Raton: CRC Press.
- Huang, J.-H., Ilgen, G., & Matzner, E. (2011). Fluxes and budgets of Cd, Zn, Cu, Cr and Ni in a remote forested catchment in Germany. *Biogeochemistry*, 103(1), 59-70. doi:10.1007/s10533-010-9447-0
- Huang, P. M. (2007). Impacts of Physicochemical–Biological Interactions on Metal and Metalloid Transformations in Soils: An Overview *Biophysico-Chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments* (pp. 1-52): John Wiley & Sons, Inc.
- Hurlbert, S. H. (1984). Pseudoreplication and the design of ecological field experiments. *Ecological Monographs*, 54(2), 187-211.
- Imseng, M., Wiggenhauser, M., Keller, A., Müller, M., Rehkämper, M., Murphy, K., ... & Bigalke, M. (2019). Towards an understanding of the Cd isotope fractionation during transfer from the soil to the cereal grain. *Environmental Pollution*, 244, 834-844.
- Jackson, R. B., Schenk, H. J., Jobbágy, E. G., Canadell, J., Colello, G. D., Dickinson, R. E., . . . Sykes, M. T. (2000). Belowground consequences of vegetation change and their treatment in models. *Ecological Applications*, 10(2), 470-483. doi:10.1890/1051-0761(2000)010[0470:BCOVCA]2.0.CO;2
- Jenny, H. (1941). Factors of Soil Formation. *Soil Science*, 52(5), 415.
- Jobbágy, E. G., & Jackson, R. B. (2001). The distribution of soil nutrients with depth: Global patterns and the imprint of plants. *Biogeochemistry*, 53(1), 51-77. doi:10.1023/a:1010760720215
- Jobbágy, E. G., & Jackson, R. B. (2004). The uplift of soil nutrients by plants: biogeochemical consequences across scales. *Ecology*, 85(9), 2380-2389. doi:10.1890/03-0245
- Johnson, A. H., & Richter, S. L. (2010). Organic-Horizon Lead, Copper, and Zinc Contents of Mid-Atlantic Forest Soils, 1978–2004. *Soil Science Society of America Journal*, 74(3), 1001-1009. doi:10.2136/sssaj2008.0337

- Johnson, C. E., Siccama, T. G., Driscoll, C. T., Likens, G. E., & Moeller, R. E. (1995). Changes in Lead Biogeochemistry in Response to Decreasing Atmospheric Inputs. *Ecological Applications*, 5(3), 813-822. doi:10.2307/1941989
- Johnson, D., & Hale, B. (2004). White birch (*Betula papyrifera* Marshall) foliar litter decomposition in relation to trace metal atmospheric inputs at metal-contaminated and uncontaminated sites near Sudbury, Ontario and Rouyn-Noranda, Quebec, Canada. *Environmental Pollution*, 127(1), 65-72. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491(03)00260-4
- Kabata-Pendias, A. (2010). *Trace elements in soils and plants*: CRC press.
- Kabata-Pendias, A., & Mukherjee, A. B. (2007). *Trace elements from soil to human*: Springer Science & Business Media.
- Kidd, P., Barceló, J., Bernal, M. P., Navari-Izzo, F., Poschenrieder, C., Shilev, S., . . . Monterroso, C. (2009). Trace element behaviour at the root–soil interface: Implications in phytoremediation. *Environmental and Experimental Botany*, 67(1), 243-259. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.envexpbot.2009.06.013
- Kraepiel, A. M. L., Dere, A. L., Herndon, E. M., & Brantley, S. L. (2015). Natural and anthropogenic processes contributing to metal enrichment in surface soils of central Pennsylvania. *Biogeochemistry*, 123(1), 265-283. doi:10.1007/s10533-015-0068-5
- Kupper, H., & Kroneck, P. M. (2005). Heavy metal uptake by plants and cyanobacteria. *Metal ions in biological systems*, 44, 97.
- Laskowski, R., Maryański, M., & Niklińska, M. (1994). Effect of heavy metals and mineral nutrients on forest litter respiration rate. *Environmental Pollution*, 84(1), 97-102. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0269-7491(94)90076-0
- Legendre, P., & Gallagher, E. D. (2001). Ecologically meaningful transformations for ordination of species data. *Oecologia*, 129(2), 271-280. doi:10.1007/s004420100716
- Legendre, P., & Legendre, L. F. (2012). *Numerical ecology* (Vol. 24): Elsevier.
- Levia, D. F., & Frost, E. E. (2003). A review and evaluation of stemflow literature in the hydrologic and biogeochemical cycles of forested and agricultural ecosystems. *Journal of Hydrology*, 274(1), 1-29. doi:https://doi.org/10.1016/S0022-1694(02)00399-2
- Levia, D. F., & Frost, E. E. (2006). Variability of throughfall volume and solute inputs in wooded ecosystems. *Progress in Physical Geography: Earth and Environment*, 30(5), 605-632. doi:10.1177/0309133306071145
- Likens, G. E. (2013). *Biogeochemistry of a forested ecosystem*: Springer Science & Business Media.
- Likens, G. E., & Bormann, F. H. (1970). Chemical analyses of plant tissues from the Hubbard Brook ecosystem in New Hampshire. *Bull. Yale Sch. For.*(79).
- Lindsay, W. L. (1979). *Chemical equilibria in soils*: John Wiley and Sons Ltd.
- Lundström, U. S., van Breemen, N., & Bain, D. (2000). The podzolization process. A review. *Geoderma*, 94(2–4), 91-107. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7061(99)00036-1
- Luysaert, S., Raitio, H., Vervaeke, P., Mertens, J., & Lust, N. (2002). Sampling procedure for the foliar analysis of deciduous trees. *Journal of Environmental Monitoring*, 4(6), 858-864.
- Manna, S. (2003). *La variabilité spatiale du contenu en métaux traces biodisponibles dans les horizons organiques d'un sol forestier non contaminé*. (M.Sc.), Université de Montréal, Montréal.

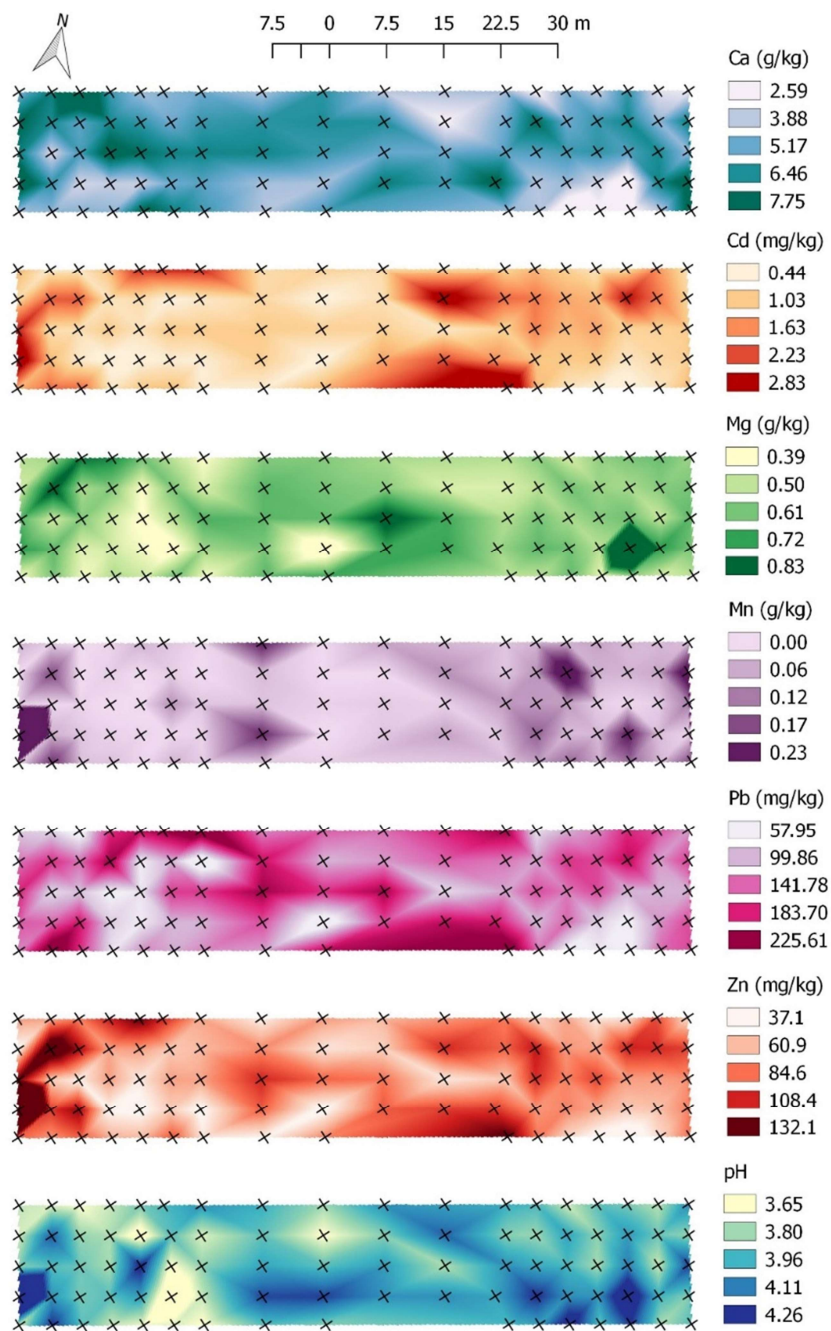
- Marie-Victorin, F. É. C., Brouillet, L., Rouleau, E., Goulet, I., & Hay, S. (2002). *Flore laurentienne* (3 ed.). Montréal: Gaëtan Morin éditeur ltée.
- McGee, C. J., Fernandez, I. J., Norton, S. A., & Stubbs, C. S. (2006). Cd, Ni, Pb, and Zn Concentrations in Forest Vegetation and Soils in Maine. *Water, Air, and Soil Pollution*, *180*(1), 141-153. doi:10.1007/s11270-006-9257-0
- McGrath, S. P., Chaudri, A. M., & Giller, K. E. (1995). Long-term effects of metals in sewage sludge on soils, microorganisms and plants. *Journal of Industrial Microbiology*, *14*(2), 94-104. doi:10.1007/bf01569890
- McKeague, J., Ross, G., Gamble, D., & Mahaney, W. (1978). Properties, criteria of classification and genesis of podzolic soils in Canada. *Quaternary Soils*, 27-60.
- Melillo, J. M., Aber, J. D., & Muratore, J. F. (1982). Nitrogen and Lignin Control of Hardwood Leaf Litter Decomposition Dynamics. *Ecology*, *63*(3), 621-626. doi:10.2307/1936780
- Mertens, J., Van Nevel, L., De Schrijver, A., Piesschaert, F., Oosterbaan, A., Tack, F. M. G., & Verheyen, K. (2007). Tree species effect on the redistribution of soil metals. *Environmental Pollution*, *149*(2), 173-181. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2007.01.002
- Morrison, I. K. (1985). Effect of crown position on foliar concentrations of 11 elements in *Acer saccharum* and *Betula alleghaniensis* trees on a till soil. *Canadian Journal of Forest Research*, *15*(1), 179-183. doi:10.1139/x85-031
- Paton, T., Humphreys, G., & Mitchell, P. B. (1995). *Soils: A New Global View*: Yale University Press.
- Pilon-Smits, E. (2005). Phytoremediation. *Annual Review of Plant Biology*, *56*(1), 15-39. doi:doi:10.1146/annurev.arplant.56.032604.144214
- Pratte, S., Mucci, A., & Garneau, M. (2013). Historical records of atmospheric metal deposition along the St. Lawrence Valley (eastern Canada) based on peat bog cores. *Atmospheric Environment*, *79*, 831-840. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.07.063
- Prescott, C. E. (2002). The influence of the forest canopy on nutrient cycling. *Tree Physiology*, *22*(15-16), 1193-1200. doi:10.1093/treephys/22.15-16.1193
- QGIS Development Team (2016) QGIS Geographic Information System: Open Source Geospatial Foundation. Retrieved from <http://qgis.osgeo.org>
- R Core Team (2016) R: A language and environment for statistical computing. Vienna: R Foundation for Statistical Computing. Retrieved from <http://www.R-project.org/>
- Rabenhorst, M. C., Bell, J. C., & McDaniel, P. A. (1998). Quantifying soil hydromorphology.
- Rao, C. R. (1995). A review of canonical coordinates and an alternative to correspondence analysis using Hellinger distance. *Qüestiió: quaderns d'estadística i investigació operativa*, *19*(1).
- Rascio, N., & Navari-Izzo, F. (2011). Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it? And what makes them so interesting? *Plant Science*, *180*(2), 169-181. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.plantsci.2010.08.016
- Rautio, P., Fürst, A., Stefan, K., Raitio, H., & Bartels, U. (2010). Sampling and analysis of needles and leaves. Manual Part XII. *Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests*, UNECE, ICP Forests Programme Co-ordinating Centre, Hamburg. ISBN, 978-973.

- Reimann, C., Arnoldussen, A., Boyd, R., Finne, T. E., Koller, F., Nordgulen, Ø., & Englmaier, P. (2007). Element contents in leaves of four plant species (birch, mountain ash, fern and spruce) along anthropogenic and geogenic concentration gradients. *Science of The Total Environment*, 377(2–3), 416-433.  
doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.02.011
- Reimann, C., Arnoldussen, A., Englmaier, P., Filzmoser, P., Finne, T. E., Garrett, R. G., . . . Nordgulen, Ø. (2007). Element concentrations and variations along a 120-km transect in southern Norway – Anthropogenic vs. geogenic vs. biogenic element sources and cycles. *Applied Geochemistry*, 22(4), 851-871.  
doi:https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.12.019
- Reimann, C., Banks, D., & Kashulina, G. (2000). Processes influencing the chemical composition of the O-horizon of podzols along a 500-km north–south profile from the coast of the Barents Sea to the Arctic Circle. *Geoderma*, 95(1–2), 113-139.  
doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7061(99)00088-9
- Reimann, C., de Caritat, P., Niskavaara, H., Finne, T. E., Kashulina, G., & Pavlov, V. A. (1998). Comparison of elemental contents in O- and C-horizon soils from the surroundings of Nikel, Kola Peninsula, using different grain size fractions and extractions. *Geoderma*, 84(1–3), 65-87. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7061(97)00121-3
- Reimann, C., Englmaier, P., Flem, B., Gough, L., Lamothe, P., Nordgulen, Ø., & Smith, D. (2009). Geochemical gradients in soil O-horizon samples from southern Norway: Natural or anthropogenic? *Applied Geochemistry*, 24(1), 62-76.  
doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.11.021
- Richardson, J. B., Donaldson, E. C., Kaste, J. M., & Friedland, A. J. (2015). Forest floor lead, copper and zinc concentrations across the northeastern United States: Synthesizing spatial and temporal responses. *Science of The Total Environment*, 505, 851-859.  
doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.023
- Richardson, J. B., & Friedland, A. J. (2015). Mercury in coniferous and deciduous upland forests in northern New England, USA: implications of climate change. *Biogeosciences*, 12(22), 6737-6749. doi:10.5194/bg-12-6737-2015
- Richardson, J. B., & Friedland, A. J. (2016). Influence of coniferous and deciduous vegetation on major and trace metals in forests of northern New England, USA. *Plant and Soil*, 1-16. doi:10.1007/s11104-016-2805-5
- Richardson, J. B., Friedland, A. J., Kaste, J. M., & Jackson, B. P. (2014). Forest Floor Lead Changes from 1980 to 2011 and Subsequent Accumulation in the Mineral Soil across the Northeastern United States. *Journal of Environmental Quality*, 43(3), 926-935.  
doi:10.2134/jeq2013.10.0435
- Robertson, S. M. C., Hornung, M., & Kennedy, V. H. (2000). Water chemistry of throughfall and soil water under four tree species at Gisburn, northwest England, before and after felling. *Forest Ecology and Management*, 129(1–3), 101-117.  
doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0378-1127(99)00156-5
- Sauvé, S., Hendershot, W. H., & Allen, H. E. (2000). Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environmental Science & Technology*, 34(7), 1125-1131.

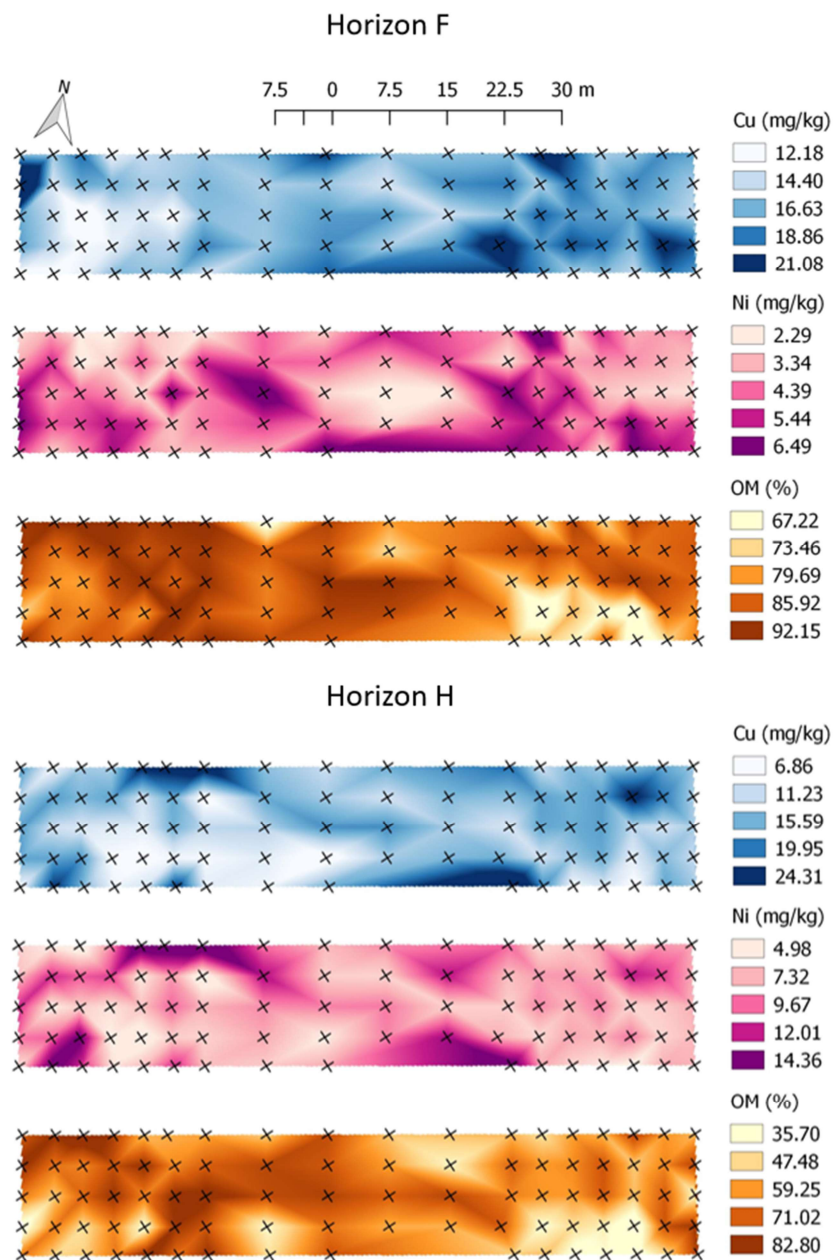
- Sauvé, S., Manna, S., Turmel, M.-C., Roy, A. G., & Courchesne, F. (2003). Solid–Solution Partitioning of Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn in the Organic Horizons of a Forest Soil. *Environmental Science & Technology*, 37(22), 5191-5196. doi:10.1021/es030059g
- Shaul, O. (2002). Magnesium transport and function in plants: the tip of the iceberg. *Biometals*, 15(3), 307-321. doi:10.1023/a:1016091118585
- Soil Classification Working Group. (1998). *The Canadian system of soil classification* (3rd ed.): NRC Research Press.
- Sparks, D. L. (2001). Elucidating the fundamental chemistry of soils: past and recent achievements and future frontiers. *Geoderma*, 100(3–4), 303-319. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7061(01)00026-X
- Steinnes, E., & Friedland, A. J. (2006). Metal contamination of natural surface soils from long-range atmospheric transport: Existing and missing knowledge. *Environmental Reviews*, 14(3), 169-186. doi:10.1139/a06-002
- Steinnes, E., & Njåstad, O. (1995). Enrichment of metals in the organic surface layer of natural soil: identification of contributions from different sources. *Analyst*, 120(5), 1479-1483.
- Sucharovà, J., Suchara, I., Hola, M., Marikova, S., Reimann, C., Boyd, R., . . . Englmaier, P. (2012). Top-/bottom-soil ratios and enrichment factors: What do they really show? *Applied Geochemistry*, 27(1), 138-145. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.09.025
- Talbot, J. M., & Treseder, K. K. (2012). Interactions among lignin, cellulose, and nitrogen drive litter chemistry–decay relationships. *Ecology*, 93(2), 345-354. doi:10.1890/11-0843.1
- Tarricone, K., Wagner, G., & Klein, R. (2015). Toward standardization of sample collection and preservation for the quality of results in biomonitoring with trees – A critical review. *Ecological Indicators*, 57, 341-359. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.05.012
- Tipping, E., Lawlor, A. J., Lofts, S., & Shotbolt, L. (2006). Simulating the long-term chemistry of an upland UK catchment: Heavy metals. *Environmental Pollution*, 141(1), 139-150. doi:https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.08.019
- Turgeon, J. M. L., & Courchesne, F. (2008). Hydrochemical behaviour of dissolved nitrogen and carbon in a headwater stream of the Canadian Shield: relevance of antecedent soil moisture conditions. *Hydrological Processes*, 22(3), 327-339. doi:10.1002/hyp.6613
- Tyler, G. (2004). Vertical distribution of major, minor, and rare elements in a Haplic Podzol. *Geoderma*, 119(3–4), 277-290. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2003.08.005
- Ugolini, F., & Dahlgreen, R. (1987). *The mechanism of podzolization as revealed by soil solution studies*. Paper presented at the Podzols et podzolisation: table ronde internationale, Poitiers (France), 10-11 Apr 1986.
- Van Hook, R., Harris, W., & Henderson, G. (1977). Cadmium, lead, and zinc distributions and cycling in a mixed deciduous forest. *Ambio*, 281-286.
- Van Nevel, L., Mertens, J., Demey, A., De Schrijver, A., De Neve, S., Tack, F. M. G., & Verheyen, K. (2014). Metal and nutrient dynamics in decomposing tree litter on a metal contaminated site. *Environmental Pollution*, 189, 54-62. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2014.02.009
- Van Nevel, L., Mertens, J., Staelens, J., De Schrijver, A., Tack, F. M. G., De Neve, S., . . . Verheyen, K. (2011). Elevated Cd and Zn uptake by aspen limits the phytostabilization

- potential compared to five other tree species. *Ecological Engineering*, 37(7), 1072-1080. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2010.07.010>
- Vitousek, P. M. (2004). *Nutrient cycling and limitation: Hawai'i as a model system*: Princeton University Press.
- Wei, R., Guo, Q., Wen, H., Liu, C., Yang, J., Peters, M., ... & Han, X. (2016). Fractionation of stable cadmium isotopes in the cadmium tolerant *Ricinus communis* and hyperaccumulator *Solanum nigrum*. *Scientific reports*, 6, 24309.
- Wenzel, W. W. (2013). Arsenic. In B. J. Alloway (Ed.), *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability* (pp. 241-282). Dordrecht: Springer Netherlands.
- Wisłocka, M., Krawczyk, J., Klink, A., & Morrison, L. (2006). Bioaccumulation of heavy metals by selected plant species from uranium mining dumps in the Sudety Mts., Poland. *Pol J Environ Stud*, 15(5), 811-818.
- Yang, X., Miller, D. R., Xu, X., Yang, L. H., Chen, H.-M., & Nikolaidis, N. P. (1996). Spatial and temporal variations of atmospheric deposition in interior and Coastal Connecticut. *Atmospheric Environment*, 30(22), 3801-3810. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/1352-2310\(96\)00094-5](http://dx.doi.org/10.1016/1352-2310(96)00094-5)
- Young, S. D. (2013). Chemistry of Heavy Metals and Metalloids in Soils. In J. B. Alloway (Ed.), *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability* (pp. 51-95). Dordrecht: Springer Netherlands.

# Annexe 1 : Patrons d'accumulation des éléments traces dans l'horizon H



## Annexe 2 : Patrons d'accumulation du Cu, Ni et de la matière organique dans les horizons F, H et B





### Horizon B

