

Université de Montréal

**Contamination atmosphérique en éléments traces au sein de tourbières
ombrotrophes situées à proximité d'une fonderie de cuivre**

Par

Max Émile Kessler-Nadeau

Département de géographie
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de M. Sc.
en géographie

Août 2021

© Max Émile Kessler-Nadeau, 2021

Ce mémoire intitulé

**Contamination atmosphérique en éléments traces au sein de tourbières
ombrotrophes situées à proximité d'une fonderie de cuivre**

Présenté par

Max Émile Kessler-Nadeau

A été évalué par un jury composé des personnes suivantes

Oliver Sonnentag

Président-rapporteur

Julie Talbot

Directrice de recherche

François Courchesne

Codirecteur de recherche

Patrick Hayes

Membre du jury

Résumé

La région de Rouyn-Noranda est fortement touchée par la contamination en éléments traces (ET), tels que l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le cuivre (Cu) et le plomb (Pb), provenant des dépositions atmosphériques générées par les émissions de la fonderie Home. Bien que des études aient démontré l'influence biogéochimique de la fonderie sur l'environnement, aucune recherche ne s'est penchée spécifiquement sur la distribution spatiale des ET dans les écosystèmes terrestres situés en périphérie de la fonderie. Ce mémoire vise donc à cartographier l'étendue spatiale des ET dans la région de Rouyn-Noranda et d'évaluer leurs distributions, spatialement au sein du territoire, mais également entre les composantes écosystémiques de tourbières exposées à des niveaux contrastants de déposition. À partir des concentrations analysées au sein du bryophyte *Sphagnum fuscum*, échantillonné dans 54 bogs jusqu'à 50 km à l'est de la fonderie, la modélisation de la distribution spatiale des ET a été réalisée par l'entremise d'interpolation spatiale par krigeage. La contamination en ET est plus importante près de la fonderie et diminue significativement dès que la distance augmente de cette dernière. De même, les niveaux d'ET dans la tourbe, l'eau interstitielle et les composantes (racine, tige et feuille) de quatre espèces végétales caractéristiques des tourbières, sont systématiquement plus importants dans les sites situés à 10 km de la fonderie que dans ceux à 25 km. Au sein des végétaux, la remobilisation verticale des ET est limitée et ces éléments s'accumulent en majorité dans les racines, qui sont exposées aux concentrations élevées d'ET dans la tourbe et l'eau interstitielle. Mes travaux ont démontré que l'étendue de la contamination environnementale en ET à Rouyn-Noranda est fonction de la distance à la fonderie Home et que la mobilité des ET dans les tourbières se concentre à l'interface sol-eau-racine.

Mots-clés : Éléments traces, tourbière, *Sphagnum fuscum*, contamination atmosphérique, fonderie, remobilisation végétale, interpolation spatiale, krigeage

Abstract

The Rouyn-Noranda region is strongly affected by trace element (TE) contamination, such as arsenic (As), cadmium (Cd), copper (Cu) and lead (Pb), from atmospheric deposition of the Horne copper smelter emissions. Although studies have demonstrated the biogeochemical influence of the Horne smelter on the environment, no research has particularly investigated the spatial distribution of TEs in the vicinity of the smelter. This thesis aims to map the spatial extent of TEs in the Rouyn-Noranda region and to evaluate their distribution between the ecosystem components of peat bogs exposed to contrasting levels of TE depositions. Based on the TE concentrations analyzed in the bryophyte *Sphagnum fuscum*, sampled in 54 bogs up to 50 km east from the smelter, we modelled the spatial extent of TE through spatial kriging interpolation. Trace element contamination is higher near the smelter and decreases with increasing distance from the latter. Consequently, TE levels in the peat, pore water, and components (roots, shoots, and leaves) of four plant species within bogs are consistently higher at sites 10 km from the smelter than at sites 25 km away. Within plants, the vertical translocation of TE is limited, and these elements accumulate specifically in the roots, which are exposed to considerable concentrations of TE in the peat and in the pore water. My work has shown that the extent of the environmental contamination of TEs in Rouyn-Noranda is a function of the distance from the Horne smelter and their mobility in peatlands is localized at the root-soil-water interface.

Keywords: Trace elements, peatland, *Sphagnum fuscum*, atmospheric contamination, smelter, plant remobilization, spatial interpolation, kriging

Table des matières

Résumé	i
Abstract	ii
Table des matières	iii
Liste des tableaux	v
Liste des figures	vi
Liste des sigles et abréviations	ix
Remerciements	xiii
Introduction générale	1
Chapitre 1. Contexte de recherche	3
1.1. Les tourbières	3
1.1.2. Caractéristiques biogéochimiques des bogs	6
1.2. Les ET dans les bogs	8
1.2.1. Toxicité et sources des ET	8
1.2.2. Mobilité des ET dans la tourbe	11
1.2.3. Patrons temporels d'accumulation des ET dans les bogs	14
1.3. Interpolation spatiale par krigeage	18
1.3.1. Krigeage des ET dans les bogs	19
1.4. Physiologie végétale	21
1.4.1. Absorption élémentaire par les plantes	21
1.4.2. Facteurs influençant l'absorption élémentaire par les plantes	25
1.4.3. Fonctions et impacts physiologiques des ET	27
1.5. Objectifs de recherche	31
Chapitre 2. Environmental trace element contamination downwind from a copper smelter in the region of Rouyn-Noranda	32
2.1. Avant-propos	32
2.2. Abstract	33
2.3. Introduction	34
2.4 Materials and methods	36
2.4.1. Study area	36
2.4.2. Data collection and laboratory analysis	39

2.4.3. Determination of TE and nutrient content.....	40
2.4.4. Statistical and spatial analysis	41
2.5. Results	44
2.5.1. Environmental controls on TE concentrations in <i>Sphagnum</i>	44
2.5.2. Spatial structure of TE concentrations in <i>Sphagnum</i>	46
2.5.3. Trace element distribution in vegetation components.....	48
2.5.4. Trace element concentration in surface peat and in pore water	51
2.6. Discussion.....	52
2.6.1. Trace element contamination as a function of geographic location	52
2.6.2. Factors influencing TE spatial distributions in bogs.....	56
2.6.3. Post-depositional TE redistribution in a bog ecosystem	59
2.7. Conclusion	61
Chapitre 3. Discussion générale	63
3.1. Retombées du projet de recherche.....	66
Conclusion générale	69
Références	71
Annexe A. (Figure S1 – Supplement Information)	90
Annexe B. (Table S1 – Supplement Information)	91
Annexe C. (Table S2 – Supplement Information)	92
Annexe D. Variables environnementales des 54 sites d'étude.....	93
Annexe E. Concentrations en ET au sein des 54 sites d'étude.	95
Annexe F. Photos des sites de recherche	97

Liste des tableaux

Tableau 1. Synthèse des conséquences physiologiques des ET sur les plantes. Les espèces marquées d'un astérisque* font référence à des travaux de recherche originaux.....	29
Table 2. Environmental variables of sampled bogs and <i>S. fuscum</i> (n = 54) [SD = standard deviation].....	42
Table 3. Semi-variogram model and parameters for As, Cd, Cu and Pb simple kriging interpolation.....	43
Table 4. Trace element concentrations ($\mu\text{g g}^{-1}$) in the top layer (0 to 3 cm depth from the surface) of <i>S. fuscum</i> collected in 54 peat bogs. [SD = standard deviation]. DL = ICP-MS detection limit of the method in $\mu\text{g g}^{-1}$	44

Liste des figures

- Figure 1.** Développement en dôme d'un bog à mares. La forme de dôme limite les apports minérotrophes du bassin versant. Figure modifiée de Masing (1997).....5
- Figure 2.** Schématisation de l'assimilation des ET dans un bog. Les ET (As, Cd, Cu, Ni, Pb et Zn) intègrent le bog via l'atmosphère et se déposent sous forme particulaire (précipitation sèche) ou dissoute dans les précipitations humides (pluie et neige). Les ET en solution (eau) sont par la suite assimilés par les racines ou les feuilles et subissent une première translocation au sein du système végétal et une deuxième translocation dans le sol, ce qui résulte en un transfert vertical net des ET du bas du profil du sol (là où les racines en font le prélèvement) vers sa surface, dans les horizons organiques. Lors de la sénescence, les éléments retournent dans les sols (en surface dans la litière annuelle ou dans la rhizosphère par la décomposition racinaire) et sont par la suite recyclés par d'autres plantes ou sont stockés dans le sol.....12
- Figure 3.** Profils verticaux des concentrations ($\mu\text{g g}^{-1}$) en As, Cd, Ni, Pb et Zn du premier mètre d'une carotte de tourbe dans un bog de la région de Baie-Comeau (A), Mirabel (B) et Mer Bleue (C). Figure modifiée de Pratte et al. (2013).....14
- Figure 4.** À gauche, présentation simplifiée des paramètres (range, nugget et sill) du semi-variogramme. À droite, représentation combinée des modèles empiriques (sphérique, circulaire, exponentiel, linéaire et gaussien) appliqués aux semi-variogrammes. Figures de gauche et de droite adaptées, respectivement, de GIS Geography (2021) et Aspexit (2019).....19
- Figure 5.** Structure et caractéristiques fonctionnelles des racines fines dans le système racinaire des plantes. L'eau et les solutés se déplacent passivement au travers de l'apoplasme de l'épiderme, du cortex et de l'endoderme vers les tissus vasculaires centraux (phloème et xylème). Le développement mature des racines transforme en liège (subérise) les parois externes de l'endoderme ce qui entraîne une régulation de l'assimilation de l'eau par le métabolisme de la plante (protéine). Les fonctions physiologiques associées à l'assimilation sont identifiées en orange, le transport de l'eau est illustré en bleu et les échanges de carbones, en vert. Figure adaptée de Warren et al. (2015)22

Figure 6. Horne smelter emissions to the atmosphere for 1966–2017 in metric tons per year (tons year⁻¹). The 1966 to 1992 data were obtained from the Geological Survey of Canada (2005) whereas the 1993 to 2017 data were declared to the Canadian National Pollutant Release Inventory (ECCC, 2018). NPRI ID: 3623. Note that the vertical axis is logarithmic.....37

Figure 7. Trace elements point source, the Horne smelter (yellow star), sampling sites (white bullets and triangles), bog distribution (red polygon), and prevailing wind zone (dark blue area, between 10° and 150°) in the Regional county municipality of Rouyn-Noranda, Quebec, Canada. Hourly wind patterns from 1989 to 2019 (top right panel) are provided by two local weather forecast stations of the Meteorological Service of Canada, climate ID 7086716 and 7086720 (ECCC, 2019).....38

Figure 8. Redundancy analysis (RDA) showing the influence of environmental variables (blue) on TE concentrations in *S. fuscum* top layer (red) in 54 bogs (empty bullet)45

Figure 9. Prediction maps of As, Cd, Cu, and Pb concentration in the surface layer (0-3 cm) of *S. fuscum* based on simple kriging interpolation. Concentration levels are classified into seven geometric intervals.....47

Figure 10. Weighted average concentrations of As, Cd, Cu, and Pb (mean of fine roots, shoots, and leaves weighted as a function of biomass, in µg g⁻¹) in four bog plant species located respectively at 10 (east and north-east) and 25 km (east and north-east) from the Horne smelter. Letters indicate ANOVA’s post-hoc Tukey HSD test (95 % family-wise confidence level) between different plant species at a given site (grey lower-case) and for a given species across sites (black upper-case) respectively. *R. groenlandicum* individuals were not available on the 25 km east site.....49

Figure 11. Box-and-whisker plots of As, Cd, Cu, and Pb (µg g⁻¹) concentrations in plant components (roots, shoots, and leaves, from left to right) for the four plant species studied. Letters indicate ANOVA’s post-hoc Tukey HSD test (95 % family-wise confidence level) between plant components for a given specie (grey lower-case) and for a given component across all species (black upper-case) respectively. Note that the vertical axis is logarithmic.....50

Figure 12. Box-and-whisker plots of As, Cd, Cu, and Pb concentration ($\mu\text{g g}^{-1}$) in peat soil horizons (0-5 cm, 5-15 cm, and 15-30 cm, from left to right) located respectively at 10 (east and north-east) and 25 km (east and north-east) from the Horne smelter. Letters indicate ANOVA's post-hoc Tukey HSD test (95 % family-wise confidence level) between horizons for a given site (grey lower-case) and for a given horizon across all sites (black upper-case) respectively. Red dotted line indicates Quebec governmental physicochemical properties threshold for ecosystemic life in soil (B criterion) where residential and institutional soils must be rehabilitated (Beaulieu, 2019).....51

Figure 13. Box-and-whisker plot of As, Cd, Cu, and Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$) concentration in 0.45 μm filtered pore water located at 10 (east and north-east) and 25 km (east and north-east) from the Horne smelter. Letters indicate ANOVA's posthoc Tukey HSD test (95 % family-wise confidence level) on water concentrations across sites. Red dotted line indicates EPA acute toxicity freshwater criterion for aquatic life (CMC) at a water hardness equivalent to 20 mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ (US EPA, 2015). For As only, black wider dotted line indicates WHO drinking water threshold (WHO, 2017). Criterion values: 10 $\mu\text{g As L}^{-1}$, 0.42 $\mu\text{g Cd L}^{-1}$, 3.1 $\mu\text{g Cu L}^{-1}$, 11 $\mu\text{g Pb L}^{-1}$53

Liste des sigles et abréviations

ADN	Acide désoxyribonucléique
ANOVA	Analyse de variance
As	Arsenic
B	Bore
Bog	Tourbière ombrotrophe
C	Carbone
Ca	Calcium
CaCO₃	Carbonate de calcium
Cd	Cadmium
Cl	Chlore
CMC	Criterion Maximum Concentration
Cr	Chrome
Cu	Cuivre
DBD	Dry Bulk Density
DL	Detection limit
DL50	Dose létale médiane
DSPu	Division de la Santé Publique
EPA	Environmental Protection Agency
ET	Élément trace
Fe	Fer
H⁺	Ion d'hydrogène
Hg	Mercure
HNO₃	Acide nitrique
ICP-MS	Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif
IDW	Inverse distance weight
K⁺	Ion Potassium

kg g⁻¹	Kilogramme par gramme
km	Kilomètre
km²	Kilomètre carré
M	Mol
Mg	Magnésium
mg	Milligramme
mg g⁻¹	Milligramme par gramme
mg L⁻¹	Milligramme par litre
mL	Millilitre
mm	Millimètre
Mn	Manganèse
Mo	Molybdate
<i>n</i>	Taille de l'échantillon
N	Azote
N₂O	Protoxyde d'azote ou oxyde nitreux
NH₄⁺	Ammonium
Ni	Nickel
NO₂⁻	Nitrite
NO₃⁻	Nitrate
O	Oxygène
OH⁻	Anion hydroxide
P	Phosphore
<i>P</i>	Seuil de signification (p-value)
Pb	Plomb
pH	Potentiel hydrogène
ppm	Partie par million
<i>r</i>	Coefficient de corrélation de Pearson

RDA	Redundancy analysis
RMSE	Root-Mean-Square-Error
RMSE.STD	Root-Mean-Square-Error Standardized
S	Soufre
SD	Standard Deviation
SE	Standard Error
t year⁻¹	Tonne par année
Ti	Titane
TE	Trace element
UV	Ultraviolet
WHO	World Health Organization
WTB	Water Table Depth
Zn	Zinc
µm	Micromètre
µg g⁻¹	Microgramme par gramme
µg L⁻¹	Microgramme par litre
\bar{X}_w	Moyenne pondérée

Remerciements

C'est avec joie, satisfaction et reconnaissance que je termine ce projet de maîtrise après deux années remplies de rebondissements et d'accomplissements. Je désire avant tout souligner mon entière gratitude envers le soutien inestimable de mes directeurs de recherche, Julie Talbot et François Courchesne. Julie, au cours de ces dernières années, avec rigueur et ouverture, tu m'as fait découvrir le monde de la recherche, ses défis et ses plaisirs. Merci pour tout, pour l'opportunité au Yukon, pour ta confiance et ton appui dans toutes mes idées entrepreneuriales et, surtout, pour m'avoir ramené près de mes objectifs de recherche! Merci d'avoir cru en mon potentiel dès nos premiers instants. François, ta sagesse, ton écoute et ta franchise, tout au long de mon parcours à la maîtrise, m'ont aidé à développer une confiance majeure dans la réalisation de projets de recherche. J'ai adoré nos échanges sur le terrain, au labo, ainsi qu'à ton bureau. Je ne saurais te remercier d'avoir cru en moi dès le premier jour, en me fournissant toutes les opportunités, les ressources et le support pour réaliser mes objectifs. Merci infiniment pour tout!

La réalisation de ce projet de recherche n'aurait jamais vu le jour sans l'aide substantielle d'Émilie Jolin, de Joseph Mino-Roy et de Charlotte Solocha. À vous trois, je tiens à vous remercier de m'avoir suivi aveuglément dans les tourbières de l'Abitibi! Votre énergie et résilience sur le terrain m'ont grandement aidé à acquérir les données présentées dans ce mémoire. Merci beaucoup! Une mention toute spéciale à Philippe Major pour m'avoir suivi et guidé dès mes premiers jours à Rouyn-Noranda. Ton expérience et ton support sur le terrain m'auront permis de mener à terme ce projet efficacement. Merci Phil! Merci à Mariam El-Amine et Sara-Jane Vigneault d'être venue nous cuisiner des repas délectables au retour de nos sorties sur le terrain. Malgré tous les défis rencontrés, votre soutien et votre bonne humeur nous a remonté le moral, nous permettant de maintenir la cadence jour après jour.

Merci également à tous les amis et collègues du laboratoire de biogéographie et de paléoécologie. Spécialement à Sophie Pouillé pour ses conseils judicieux, autant dans la formulation et précision des idées, que dans les analyses en laboratoire, je te remercie profondément pour tout. À Andy Hennebelle et Julien Arsenault pour avoir concrétisé le développement et l'interprétation des statistiques de ce mémoire, les gars je vous remercie énormément! À Médéric Durand, Daniel Bellamy, Nia Perron et Yannick Baumann-Lapierre, je vous remercie pour avoir fait de ce parcours aux cycles supérieurs, une expérience stimulante et inoubliable.

Je tiens à souligner de tout cœur ma reconnaissance envers Nicole Desgagnés et Guy Leclerc pour nous avoir offert un logement et un accueil solennel à Rouyn-Noranda durant deux été consécutifs. Merci pour votre confiance et votre générosité! Merci également à Thibaut Petry, responsable de la conservation du Parc national d'Aigüebelle, pour nous avoir permis d'échantillonner sur le parc d'Aigüebelle.

À ma brillante Sara-Jane Vigneault, je suis si fière de nous. Je ne saurais comment te remercier pour tout ton amour, ta présence, ton écoute et ton support inconditionnel depuis le tout début. C'est en grande partie grâce à toi qu'aujourd'hui je termine cette maîtrise. Je t'en suis éternellement reconnaissant.

Introduction générale

La contamination en éléments traces (ET) est un enjeu de santé publique majeur et une source de préoccupation prépondérante en raison de leur toxicité, leur persistance et leur potentiel de bioaccumulation dans l'environnement (Ali et al., 2019). Les ET prennent principalement source dans les activités industrielles, telles que les procédés de transformation pyrométallurgiques, la production de ciment et de fertilisants, ainsi que la combustion de déchets et d'énergies fossiles (Nriagu et Pacyna, 1988). Englobant l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb) et le zinc (Zn), les ET s'accumulent et contaminent les écosystèmes terrestres et aquatiques, ainsi que la chaîne alimentaire (Pacyna et Pacyna, 2001; Tchounwou et al., 2012). Majoritairement assimilés via la consommation de nourriture, d'eau et d'air contaminés, les ET peuvent se bioaccumuler à des niveaux inquiétants chez les humains (Järup, 2003) et poser des graves risques de santé, même à de faibles concentrations (Anderson et al., 2005).

La contamination environnementale en ET dans la région de Rouyn-Noranda retient l'attention publique depuis plusieurs décennies (Desfossés, 2019, 10 mai). Provenant essentiellement des émissions de particules de la fonderie Horne, l'accumulation en ET s'observe dans l'environnement et dans les sols (Arafat, 1985; Zdanowicz et al., 2006; Leverington et al., 2018; Bilodeau, 2020a), mais également au sein de la population locale (Bilodeau, 2019; 2020b). À l'automne 2018 et 2019, la Direction de santé publique (DSPu) de l'Abitibi-Témiscamingue a analysé les niveaux d'imprégnation d'As, de Cd et de Cu auprès d'enfants (neuf mois à six ans) et d'adultes vivant dans un quartier situé à moins de 500 m de la fonderie Horne. Si l'imprégnation du Cd et du Cu n'est pas alarmante, celle de l'As retrouvé dans les ongles était en moyenne quatre fois plus élevée que le contenu en As mesuré chez un groupe témoin situé à Amos, une ville de la

même région exemptée de source industrielle d'As (Bilodeau, 2019; 2020b). Ces résultats sont préoccupants considérant que les impacts de l'As sur la santé, tels que le développement de cancers, du diabète, de problèmes cardiovasculaires, de retards du développement neurologique et de problèmes respiratoires, augmentent significativement en fonction du niveau d'exposition chronique à des sources d'As (Abernathy et al., 1999).

Les émissions de la fonderie Horne ne s'arrêtent pas aux limites administratives de la ville de Rouyn-Noranda et impactent potentiellement l'environnement sur plusieurs dizaines de kilomètres, ainsi que la population y vivant. Il est donc nécessaire de cerner géographiquement les zones fortement contaminées en ET. La région de Rouyn-Noranda est caractérisée par une densité notoire de tourbières ombrotrophes (bogs). Dans la mesure où cet écosystème reçoit seulement ses intrants chimiques et hydriques de l'atmosphère (Moore, 2002), l'analyse des concentrations en ET au sein de cet écosystème peut être utilisée pour dresser un portrait géographique de la contamination régionale (Steinnes et al., 2017).

Ce mémoire de maîtrise a pour objectif général d'évaluer l'étendue des dépôts atmosphériques en ET dans les sols et la végétation des bogs situés à proximité de la fonderie Horne au sein de la région de Rouyn-Noranda. Le mémoire est segmenté en trois chapitres. Le chapitre 1 résume les caractéristiques biogéochimiques et morphologiques des bogs, l'impact des ET dans cet écosystème et dans la végétation, ainsi que l'application d'analyses spatiales pour reconstruire cette contamination. Ensuite, le chapitre 2 présente le contexte général, la méthodologie, les résultats et l'analyse de ces résultats sous la forme d'un article scientifique. L'article a pour objectif de *i*) reconstruire l'étendue spatiale des dépôts en As, Cd, Cu et Pb à partir de 54 bogs et *ii*) d'évaluer la distribution de ces éléments dans les compartiments biogéochimiques (végétation, sols et eau) des sites exposés à des niveaux contrastés d'ET. Finalement, la discussion générale du chapitre 3 propose une synthèse des principaux résultats de recherche, développe sur les retombées

sociopolitiques et scientifiques de ces résultats, tout en élaborant sur les nouvelles questions de recherche générées par la présente recherche.

Chapitre 1. Contexte de recherche

Ce chapitre a pour objectif d'introduire de façon générale les domaines de recherche abordés dans ce mémoire. Dès lors, la première partie définit l'écosystème dans lequel la recherche prend place. Elle explique en quoi les tourbières, particulièrement les bogs, sont des milieux pertinents pour étudier les ET de sources atmosphériques et aborde comment ses caractéristiques biogéochimiques primaires interagissent avec les ET. La deuxième partie traite de l'aspect toxicologique des ET et des mécanismes régissant la mobilité de ces éléments dans les sols des bogs. Cette partie se conclut avec un tour d'horizon de l'utilisation des profils de tourbe pour étudier l'évolution de la contamination atmosphérique en ET. S'ensuit la troisième partie, qui aborde l'application de l'interpolation spatiale par krigeage dans les bogs pour évaluer la distribution spatiale de la contamination en ET. Finalement, la quatrième partie du chapitre 1 aborde la physiologie de l'absorption des ET par les plantes, ses impacts et conséquences, ainsi que les facteurs biotiques et abiotiques qui influencent cette assimilation chez les végétaux.

1.1. Les tourbières

Les tourbières couvrent près de 12 % du territoire canadien, dont 8 % sont dominés par les bogs, représentant une superficie respective de 1 135 608 et 762 122 km² (Tarnocai et al., 2011). Cet écosystème présente à la fois des caractéristiques propres aux milieux aquatiques et terrestres, est composé de sols hydriques et organiques, et se démarque par une végétation hydrophyte qui est essentiellement dominée par des sphaignes (Mitsch et Gosselink, 2015). La nappe phréatique près de la surface (0-30 cm), caractéristique des tourbières, limite la décomposition des débris organiques. Puisque les taux de production primaire surpassent ceux de la décomposition, une

accumulation de matière organique (Figure 1) partiellement décomposée se produit (Reddy et DeLaune, 2008). Cette accumulation crée des sols organiques, la « tourbe », pouvant mesurer jusqu'à 10 m d'épaisseur (Clymo, 1984) et pouvant s'accumuler pendant des milliers d'années. Ces sols doivent minimalement accumuler 40 cm de matière organique à un taux égal ou supérieur à 17 % de carbone organique (> 30 % de matière organique) pour être considérés comme une tourbière (GTCS, 2002).

Trois principaux mécanismes régissent la formation de tourbières : la terrestrialisation, la formation primaire de tourbe et la paludification. Le premier mécanisme est caractérisé par le remplissage progressif d'une étendue d'eau eutrophisée par la croissance successive de la tourbe et de la végétation établie en marge de cette étendue. Des tapis végétaux viennent à se former et flotter en périphérie d'étangs, de mares et de lacs. Au cours de la terrestrialisation, la tourbe se développe préférentiellement vers d'autres sections végétales à proximité jusqu'au point où toute l'étendue est comblée (Rydin et Jeglum, 2013). Ce remplissage est influencé par la morphologie de l'étendue d'eau, les espèces de plantes et la chimie de l'eau (Vitt, 2006). La formation primaire de tourbe se produit lorsque des surfaces minérales sans relief, non-végétalisées et humides sont fraîchement exposées. C'est le cas lorsqu'il y a un retrait de glacier ou lorsqu'il y a émergence de terres, tel qu'observé le long des basses-terres de la Baie-James en raison de l'ajustement isostatique suivant la déglaciation (Rydin et Jeglum, 2013). La paludification est un processus courant de développement de tourbe qui se traduit par un développement tourbeux sur un sol minéral humide, fréquemment d'écosystèmes forestiers. Cela se produit lorsque les conditions hydriques initiales sont modifiées et que l'eau tend à persister dans le sol, facilitant l'accumulation de matière organique et l'envahissement par les sphaignes. Dans ce cas, la forêt se transforme en marécage, puis en tourbière minérotrophe arborescente et finalement en tourbière ombrotrophe. Les tourbières développées par paludification possèdent souvent à la base une tourbe ligneuse,

témoin paléogéographique de la présence d'arbre et de conditions minérotrophiques du passé (Vitt, 2006; Rydin et Jeglum, 2013). Ces trois processus de développement peuvent interagir simultanément, dépendamment de la topographie et des conditions hydrologiques au sein d'une tourbière (Pilote et al., 2018).

L'accumulation de matière organique dans les tourbières est incrémentale et suit une séquence chronologique continue. La tourbe est donc une archive paléogéographique pertinente à étudier. En Amérique du Nord, les tourbières ont commencé à se former à la suite de la déglaciation, il y a environ 12 500 ans (Occhietti et al., 2011). Depuis ce temps, à des vitesses de développement différentielles, les tourbières de l'hémisphère nord ont accumulé près de 547 gigatonnes de carbone, représentant le tiers du carbone net séquestré dans les puits de carbone terrestres (Moore, 2002; Yu et al., 2010).

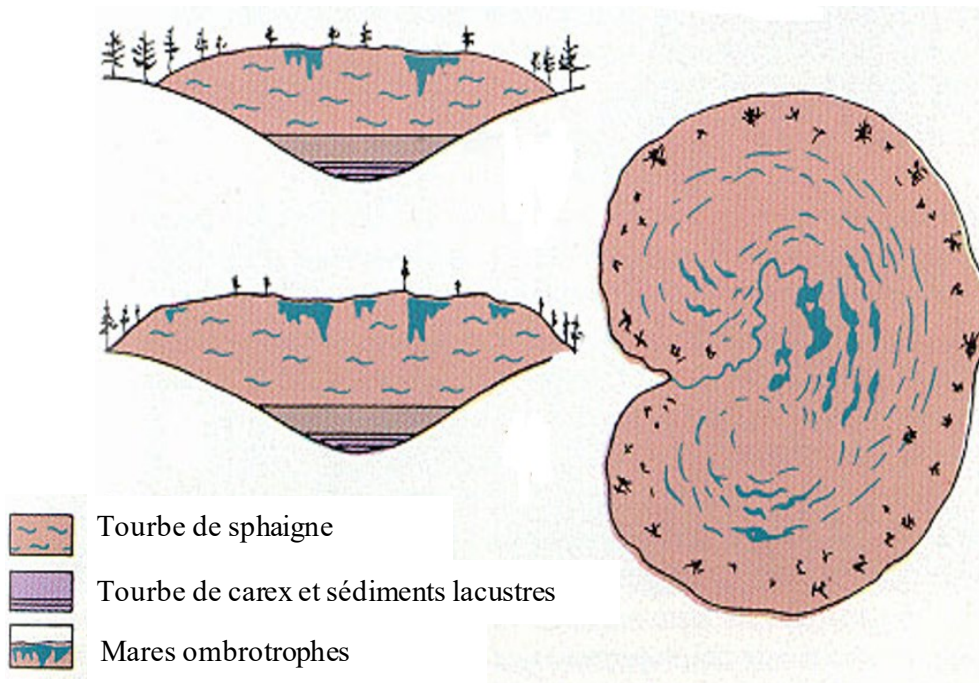


Figure 1. Développement en dôme d'un bog à mares. La forme de dôme limite les apports minérotrophes du bassin versant. Figure modifiée de Masing (1997).

1.1.2. Caractéristiques biogéochimiques des bogs

Les bogs sont des tourbières dont l'accumulation de tourbe leur confère une morphologie en forme de dôme, ce qui les déconnecte topographiquement du bassin versant dont elles sont issues. Les apports hydriques et chimiques pouvant provenir des écoulements de la nappe phréatique ou de la surface des écosystèmes environnants deviennent limités, voire absents. En conséquence, les précipitations humides et les dépositions atmosphériques sèches représentent les principaux intrants retrouvés dans les bogs.

La chimie des bogs se distingue de tout autre type de milieux humides. Étant coupés des apports élémentaires provenant du bassin versant, les bogs sont caractérisés par une faible disponibilité de nutriments inorganiques au sein du milieu (Andersen et al., 2011). L'omniprésence de la matière organique et l'absence d'intrants minéralogiques confèrent une conductivité électrique faible aux bogs (Schlesinger et Bernhardt, 2020). Le niveau de la nappe phréatique est un élément déterminant de la formation et des fonctions des tourbières. Elle se situe près de la surface et se retrouve en moyenne à une profondeur variant entre 15 et 30 cm (Reddy et DeLaune, 2008; Rydin et Jeglum, 2013; Mitsch et Gosselink, 2015). La présence d'eau limite la concentration en oxygène, produisant des zones aérobiques (acrotelme) et anaérobiques (catotelme) au sein de la tourbe. Les processus biogéochimiques dominants de remobilisation des éléments dans les bogs, telles la dénitrification et la nitrification, dépendent des taux d'oxygène et donc de la saturation en eau du sol (Schlesinger et Bernhardt, 2020). Lorsque la nappe phréatique est haute et qu'elle sature la porosité du sol, l'oxygène devient limité, ce qui stimule la dénitrification, soit la transformation du NO_3^- par les bactéries en protoxyde d'azote (N_2O) et en dioxyde d'azote (N_2) puis sa translocation vers l'atmosphère (Bowden, 1987; Saunders et Kalff, 2001). À l'inverse, une nappe phréatique basse augmente les concentrations d'oxygène, ce qui stimule le processus de nitrification, soit l'oxydation du NH_4^+ en NO_3^- (Bowden, 1987) générant au passage des dérivés

d'oxyde nitrique (NO) par les bactéries (Schlesinger et Bernhardt, 2020) et l'acidification du sol. L'abaissement de la nappe phréatique stimule une reprise des activités microbiologiques minéralisant la matière organique, ce qui favorise les émissions atmosphériques de carbone sous forme de CO₂ et à l'inverse, en conditions anoxiques, lorsque la nappe phréatique est plus élevée, la production de CH₄ est stimulée (Moore, 2002). Les fonctions biogéochimiques principales des bogs sont conséquemment déterminées par la variation du niveau de la nappe phréatique.

Un pH acide, variant généralement entre 3 et 5, est caractéristique des bogs (Andersen et al., 2011). Ceci s'explique par l'apport d'acide carbonique provenant des précipitations atmosphériques, par la présence précaire de carbonate venant tamponner le pH, par l'oxydation du soufre des bactéries en conditions aérobiques, par la sécrétion d'acide organique des sphaignes et par leur échanges ioniques entre les racines et la solution de sol (Clymo, 1964; Gorham et al., 1985). L'activité des électrons, représentée sous forme de processus d'oxydoréduction (redox), est intrinsèquement reliée au pH (Reddy et DeLaune, 2008). Ces deux variables maîtresses influencent la majorité des processus biogéochimiques, non seulement au sein des tourbières, mais dans l'environnement en général. Le potentiel redox est influencé par les variations de la nappe phréatique, mais également par la présence d'éléments oxydants et de réducteurs dans les sols et dans l'eau. Les réactions redox dans les tourbières proviennent de la présence du carbone (C), de l'azote (N), du soufre (S), du manganèse (Mn) et du fer (Fe). Les plus courantes sont la respiration aérobique des plantes, la dénitrification et la nitrification du N, la réduction « dissimilaire » du N (DNRA), la fermentation bactériologique de la matière organique et du CH₄, la réduction bactériologique du sulfate et l'oxydation du CH₄ (méthanogenèse), du sulfate, du Fe et du Mn (Schlesinger et Bernhardt, 2020). La contribution de ces réactions varie selon les propriétés physico-chimiques, bactériologiques et végétales du milieu.

1.2. Les ET dans les bogs

1.2.1. Toxicité et sources des ET

Les métaux et métalloïdes présents en très faible quantité dans les sols (< 0.1 %), ayant une densité spécifique supérieure à 5 g cm⁻³ et qui sont toxiques en faible concentration, sont qualifiés d'ET (Berkowitz et al., 2014) ou, lorsque nécessaire au développement physiologique du biote, de micronutriments (Pais et Jones, 1997). Sept éléments sont considérés comme des micronutriments essentiels pour les plantes: le B, le chlore (Cl), le Cu, le Fe, le Mn, le molybdène (Mo) et le Zn (Pais et Jones, 1997; Engels et al., 2012). Ces éléments deviennent toutefois phytotoxiques lorsque leurs concentrations sont élevées ou altèrent le fonctionnement du métabolisme lorsque leurs concentrations sont insuffisantes dans l'organisme.

La toxicité des ET dépend non seulement du niveau de concentration, mais également du comportement des espèces chimiques d'un ET (spéciation). Ce comportement est contrôlé par les propriétés atomiques des ET (valence, force ionique, rayon ionique), mais également par le pH, le potentiel redox, la présence de ligands organiques et inorganiques, et la réactivité des surfaces d'adsorption des particules, ainsi que de la matière colloïdale de la solution de sol (Krishnamurti et Naidu, 2008). La configuration de ces paramètres physico-chimiques détermine la mobilité et la biodisponibilité des espèces chimiques d'ET, qui à leur tour déterminent le potentiel toxique des ET (Duffus, 2002). Par exemple, la toxicité du Cd et du Cu sur l'algue verte *Scenedesmus quadricauda* augmente lorsque la concentration d'ion H⁺ diminue et résulte en une réduction de l'assimilation du P (Peterson et al., 1984). À un pH supérieur à 6.5, l'ion libre Cu²⁺ est limité et cet élément est davantage présent sous forme de complexes inorganiques peu ou non chargés (Cu(OH)⁺, Cu(OH)₂⁰), alors que le Cd demeure majoritairement sous la forme ionique libre Cd²⁺. Dans les deux cas, un pH élevé diminue les concentrations de Cd et Cu nécessaire à la réduction

de l'assimilation du P par l'algue verte, provoquant une plus grande toxicité. Borgmann et al. (2005) ont évalué *in vitro* la dose létale médiane (DL50) chez *Hyaella azteca* pour 63 éléments en solution. Leurs résultats montrent que 78 % des éléments testés ont une DL50 inférieure à 1 mg L⁻¹ et que celle-ci varie selon le pH, le temps d'exposition, la dureté (CaCO₃) et la provenance (naturelle ou labo) de la solution d'expérimentation.

Il est donc suggéré de définir la toxicité inhérente des ET, certes selon leur concentration, mais plus encore selon leur comportement chimique, leurs impacts sur les organismes vivants, leur persistance et leur potentiel de bioaccumulation en fonction des conditions chimiques du milieu. Cette classification possède certainement des limites d'application et omet des éléments, mais demeure cohérente puisqu'elle se base sur les propriétés chimiques des éléments et que ces propriétés déterminent les fonctions biologiques du vivant (Williams et Da Silva, 1999). En outre, la toxicité des ET varie selon leur biodisponibilité dans les sols, qui est déterminée par le pH et le potentiel redox du milieu, ainsi que par la complexation des ET avec des ligands forts (e.g. O) ou faibles (e.g. S) (Lewis, 1923; Duffus, 2002). Complexés à partir des acides de Lewis, le comportement des éléments métalliques est regroupé en trois classes (A, B et limite). Les éléments du groupe A forment de faibles complexes ioniques et sont plus mobiles, tandis que ceux du groupe B et limite créent des complexes métalliques covalents avec des ligands faibles qui sont difficiles à déplacer. Ces éléments immobiles s'accumulent dans l'environnement et lorsqu'ils sont solubilisés, ceux-ci deviennent biodisponibles et potentiellement toxiques pour la végétation (Reddy et DeLaune, 2008; Tchounwou et al., 2012). C'est le cas du Cd, Cu, Pb et Hg.

Tous les sols et sédiments possèdent une concentration naturelle, et généralement faible, d'ET. Ces concentrations de fond prennent source dans le matériel parental du sol et les processus de sédimentation dans l'eau. Lorsque des concentrations importantes d'ET sont retrouvées dans la nature, elles proviennent généralement de la contamination due aux activités anthropiques. Ces

concentrations représentent un risque pour la santé humaine et environnementale. Par exemple, Ziyae et al. (2019) ont établi que la provenance anthropique et géologique des ET au sein de la poussière atmosphérique en Iran diffère d'un élément à l'autre. Leurs travaux révèlent que le Cu, le Pb, le Zn et le Mn proviennent davantage de sources industrielles, alors que le Ni, le chrome (Cr) et le Fe proviennent plutôt de sources géologiques. L'étude de Xiao et al. (2019) montre que la présence d'As, de Cr et de B, dans le bassin versant de la rivière Jaune, prend sa source dans l'érosion des sols arides longeant la rivière Jaune, mais également dans l'exploitation des énergies fossiles et des déchets produits par l'extraction locale du charbon. La combustion industrielle, les émissions provenant de la combustion d'essence des véhicules, mais également la large contribution d'éléments toxiques adsorbés aux aérosols provenant d'opérations et de transformations pyrométallurgiques du minerai, constituent des sources anthropiques majeures d'ET toxiques, pouvant dans bien des cas, dépasser les apports endogènes (Csavina et al., 2012; Pulles et al., 2012; Zhang et al., 2012).

L'extraction minière produit des particules grossières alors que les transformations de minerai (fonderie) émettent plutôt de fines particules ($< 2,5 \mu\text{m}$) et des gaz. Ces fines particules sont préférentiellement mobilisées par le transport éolien et potentiellement riches en métaux et métalloïdes (e.g. As), soit des éléments non métalliques qui partagent des propriétés et des comportements de métaux (Csavina et al., 2012; Farrell et Scherman, 2015). Représentant un vecteur d'exposition toxicologique pour les écosystèmes, les vents transportent de grandes quantités de contaminants sur de longues distances et à grande vitesse, comparativement au transport hydrique et biologique (Griffin et al., 2001). À plus petite échelle, le temps de résidence atmosphérique des particules métalliques fines suit sensiblement celui de la vapeur d'eau et donc la fréquence des précipitations est déterminante pour comprendre leurs dépositions (Telmer et al., 2004). Selon les sources géologiques ou anthropiques locales, ainsi que du degré d'érosion fluviale

et éolienne, de grandes quantités de métaux peuvent donc être mobilisées et déposées, contaminant les écosystèmes naturels et les milieux urbanisés (Alloway, 2013; DeWitt et al., 2016).

1.2.2. Mobilité des ET dans la tourbe

Les conditions hydriques des bogs affectent les conditions d'assimilation et d'oxydation des ET et impactent leur stabilité et leur spéciation. Pour concevoir la biodisponibilité des ET dans les bogs, il faut donc prendre en compte les relations entre les conditions d'oxydoréduction, le pH, la niveau de la nappe phréatique et la présence d'oxydes et d'hydroxydes accumulés dans les profils de tourbes (McLean, 1992). La saturation hydrique des sols et le pH acide des bogs solubilisent les cations métalliques, tels que le Cd^{2+} , le Cu^{2+} et le Pb^{2+} , favorisant leur biodisponibilité et leur absorption par les plantes.

Une fois absorbés par les plantes, selon le comportement des éléments, ceux-ci sont transloqués vers les parties aériennes et contribuent aux fonctions physiologiques des plantes, ou s'accumulent passivement dans les composantes végétales. Au cours de leur cycle de vie, certaines plantes perdront leurs feuilles ou d'autres composantes végétales et se décomposeront de manière incomplète dans la tourbe. Ainsi, les ET contenus dans les feuilles et les tiges en décomposition se remettront partiellement en circulation à la surface du sol et, pour ceux stockés dans les racines, en profondeur. Ces éléments peuvent être recyclés tant et aussi longtemps qu'ils se préservent dans la tourbe et qu'ils sont absorbés par les racines des plantes (Figure 2). En somme, les ET subissent deux phases de remobilisation dans la tourbe : une première au sein de la plante (des racines vers les feuilles à la suite de l'absorption initiale par les racines) et une deuxième dans le sol (du bas vers le haut du profil à la suite de l'absorption et la sénescence végétale). De plus, une portion des ET se déposant dans les bogs, n'est pas assimilée par les plantes et s'enfouissent le long des profils de tourbe, se liant et s'accumulant dans la matière organique. Fan et al. (2017) ont d'ailleurs

observé que la profondeur du développement racinaire était liée à la hauteur de la nappe phréatique. Le développement des racines dans le sol des bogs est, dans ce cas, limité à la profondeur relativement faible de la nappe phréatique. L'assimilation des nutriments et des ET par les végétaux dans les bogs est ainsi régulée par le battement de la nappe phréatique et par la distribution des éléments en périphérie des racines.

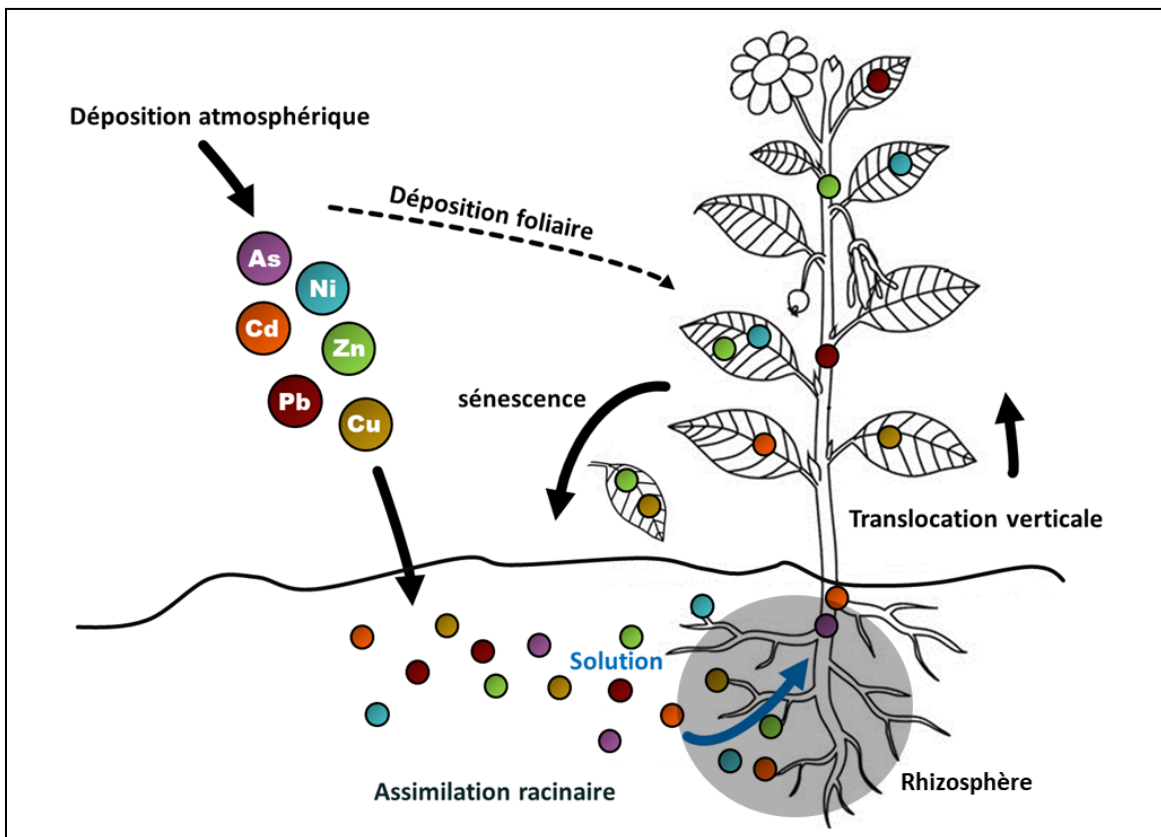


Figure 2. Schématisation de l'assimilation des ET dans un bog. Les ET (As, Cd, Cu, Ni, Pb et Zn) intègrent le bog via l'atmosphère et se déposent sous forme particulaire (précipitation sèche) ou dissoute dans les précipitations humides (pluie et neige). Les ET en solution (eau) sont par la suite assimilés par les racines ou les feuilles et subissent une première translocation au sein du système végétal et une deuxième translocation dans le sol, ce qui résulte en un transfert vertical net des ET du bas du profil du sol (là où les racines en font le prélèvement) vers sa surface, dans les horizons organiques. Lors de la sénescence, les éléments retournent dans les sols (en surface dans la litière annuelle ou dans la rhizosphère par la décomposition racinaire) et sont par la suite recyclés par d'autres plantes ou sont stockés dans le sol.

En outre, la faible conductivité hydraulique des bogs limite le lessivage des éléments en profondeur et vers les marges induisant une accumulation progressive des ET dans la tourbe. De plus, les ET présents dans la solution sont sujets à être immobilisés par coprécipitation avec les

hydroxydes et par la formation de complexes organométalliques (chélates) entre la matière organique dissoute et les formes réduites et oxydées des métaux en solution (McLean, 1992; Shirokova et al., 2017). Les chélates favorisent la mobilité des métaux dans la tourbe et limitent l'oxydation des métaux adsorbés, même en conditions aérobiques lorsque la nappe phréatique est plus profonde (Reddy et DeLaune, 2008). Lors de période de sécheresse, la liaison des ET avec la matière organique limite leur lessivage et assure leur préservation au travers du profil. Les ET se lient avec la matière organique en phase solide, s'accumulent le long des profils de tourbe et reflètent ainsi temporellement la contamination environnementale d'origine atmosphérique et, pour les cas où l'accumulation de tourbe est peu profonde, l'influence du substrat minéral sous-jacent (Klavins et al., 2009). Certaines bactéries hétérotrophes présentes dans la tourbe peuvent même réduire la mobilité des ET en solution par assimilation intracellulaire ou adsorption cellulaire et en provoquant la précipitation des ET sous forme colloïdale par coagulation des hydroxydes (Shirokova et al., 2017).

La mobilité des espèces chimiques des ET dans les bogs dépend aussi fortement du pH. Celui-ci est à son tour lié aux processus d'oxydoréduction. Dans les tourbières, les fluctuations de la nappe sont fréquentes et ont un effet sur la réduction et la mobilisation des métaux (Reddy et DeLaune, 2008). Par exemple, lorsque la nappe phréatique s'abaisse et que l'oxygène se diffuse dans le sol organique, le S dans la tourbe est oxydé en acide sulfurique dilué, ce qui acidifie le milieu et solubilise les métaux. L'acidité stimule donc l'augmentation des concentrations en ET dans la solution de sol, qui devient un média d'exposition important vis-à-vis l'absorption végétale (Tipping et al., 2003).

1.2.3. Patrons temporels d'accumulation des ET dans les bogs

Les apports élémentaires provenant du bassin versant sont très limités dans les bogs. Ce milieu spongieux, caractérisé par une conductivité hydraulique négligeable et recevant seulement ses intrants de l'atmosphère, préserve et accumule les particules, poussières et éléments déposés au fil du temps (Shotyk et Le Roux, 2005; Rydin et Jeglum, 2013). Dès lors, les différentes couches de tourbe, composées de l'accumulation annuelle de débris végétaux peu décomposés, représentent une séquence chronologique continue pertinente pour reconstruire l'historique des dépositions atmosphériques (Benoit et al., 1998). C'est ainsi que plusieurs chercheurs se sont attardés à doser et dater le contenu en ET le long de carottes de tourbes afin de reconstruire l'historique de la contamination en ET (Figure 3).

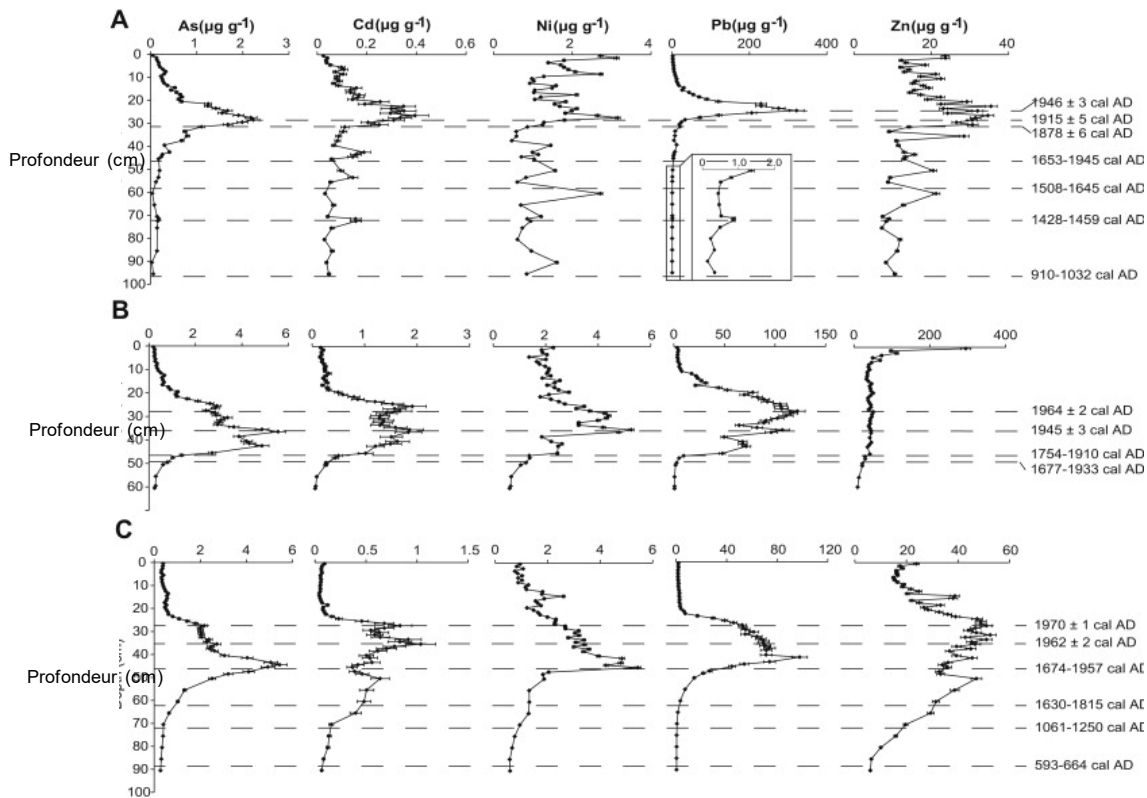


Figure 3. Profils verticaux des concentrations (µg g⁻¹) en As, Cd, Ni, Pb et Zn du premier mètre d'une carotte de tourbe dans un bog de la région de Baie-Comeau (A), Mirabel (B) et Mer Bleue (C). Figure modifiée de Pratte et al. (2013).

Par exemple, les travaux de Shotyk et al. (1990) montrent que la distribution verticale des ET dans les bogs est régulée par l'abondance du contenu en particules minérales atmosphériques et lithogéniques, le comportement des métaux sous des conditions acides et anaérobiques, la bioaccumulation des plantes et finalement la contamination anthropique. En absence de contamination exogène, les concentrations en métaux accumulées dans les bogs reflètent le contenu de fond naturel (background) en poussières et cendres atmosphériques. Ceci est observable pour le Ti, le Ni, le V, le Cr et l'U (Shotyk et al., 1990). Les concentrations de ces éléments stables le long des profils verticaux augmentent parfois en profondeur à l'approche du substrat minéral sous les tourbières et si leurs concentrations en surface sont importantes, ceci résulte d'une augmentation des dépôts atmosphériques naturelles, telles les poussières et cendres (Shotyk et al., 1990). Toutefois, l'enrichissement important de Cu, de Pb et de Zn observé dans les sols superficiels de bogs, en proportion avec le contenu dans la croûte terrestre, ne peut être expliqué que par les apports naturels en particules minérales (Shotyk et al., 1990; Weiss et al., 1999).

La contamination anthropique explique généralement l'accumulation des ET dans la partie supérieure du profil des bogs, soit jusqu'à environ un mètre de profondeur, qui représente l'épaisseur approximative de tourbe s'étant accumulée depuis le début de l'ère industrielle. Les variations des concentrations de ET dans les profils de tourbe reflètent les différentes sources anthropiques d'ET et les mesures prises pour réduire leurs émissions. À titre d'exemple, les travaux de Pratte et al. (2013) montrent un pic d'accumulation conséquent d'As, de Cd, de Ni, de Pb et de Zn entre 30 cm et 50 cm sous la surface de la tourbe et une réduction importante de ces éléments dans les horizons superficiels au sein de trois bogs situés dans la vallée du Saint-Laurent. Cette accumulation de métaux reflèterait les émissions engendrées par la combustion de charbon et la transformation du minerai lors de l'industrialisation de la région alors que la baisse de

concentration en surface reflète les mesures de prévention et de réduction des émissions de polluants prises dans les années 1970 (Pratte et al., 2013).

Également, en analysant la composition chimique de 154 profils verticaux de bogs d'Ontario, les travaux de Talbot et al. (2017) ont mis en évidence un patron d'accumulation asymétrique de Hg et de Pb au sein de plusieurs profils de sols. Le Hg et le Pb ont des concentrations très importantes en surface alors que les niveaux décroissent drastiquement après 50 cm. Les auteurs suggèrent que cette contamination est fort probablement liée au transport et aux activités industrielles de la région près des centres urbains et miniers de la province. De plus, dans la région de Rouyn-Noranda, Kettles et Bonham-Carter (2002) ont montré que les concentrations de Cu dans les sols de 37 bogs sont plus élevées entre 25 et 50 cm de profondeur. Ce patron, observé dans différents sites situés jusqu'à environ 30 km de la ville de Rouyn-Noranda, est associé aux importantes émissions particulières provenant de la fonderie Horne depuis 1927 et la mise en place de mesure de réduction depuis les années 80.

Shotyk (1996a) met en garde contre l'utilisation aveugle des bogs comme marqueur chronologique de la contamination anthropique en ET. En effet, la matière organique dans les bogs n'est pas totalement ombrotrophe et des couches sous-jacentes minérotrophes, composées de matière minérale naturelle, peuvent être présentes (Shotyk, 1996a). En assumant qu'une carotte de tourbe est totalement ombrotrophe, alors que cela n'est pas systématiquement le cas, pourrait induire un biais dans l'interprétation anthropique de la provenance des ET au sein de la carotte. Il est ainsi capital de délimiter la profondeur de l'interface ombrotrophe/minérotrophe afin de distinguer les apports biogéochimiques anthropiques et naturels. Pour ce faire, Shotyk (1996b) suggère différentes approches telles que l'observation de la composition végétale de la matière organique en décomposition. En effet, la composition végétale d'une tourbière minérotrophe est davantage dominée par des cypéracées et poacées alors que les bogs sont davantage caractérisés

par des sphaignes. Le potentiel de cette approche est limité dans la mesure où la matière organique doit être reconnaissable (partiellement décomposée) et que les espèces de plantes typiques des deux types de tourbières ne se mélangent pas.

L'approche biogéochimique est mieux adaptée et plus précise pour discerner l'interface ombrotrophe/minérotrophe. La comparaison du ratio molaire Ca/Mg le long du profil tourbeux avec celui retrouvé dans les précipitations atmosphériques est l'une des manières de distinguer cette interface. Par exemple, le ratio Ca/Mg d'un bog situé en périphérie de l'océan devrait refléter les précipitations provenant de l'océan et ressembler à celui de l'eau salée, soit 1:5. Dans la tourbe minérotrophe, le ratio Ca/Mg serait plutôt de 2:1 et plus, ce qui reflète la dissolution préférentielle du Ca au Mg dans le bassin versant (Shotyk, 1996b). Une autre approche largement préconisée est la normalisation des concentrations en ET recherchées avec celles des éléments stables dans la croûte terrestre, tels que l'Al, le Ti, le B ou le Sc (Schütz et Rhan, 1982; Shotyk, 1996b). En calculant le ratio chimique entre les ET et ces éléments stables, il devient possible de discerner le niveaux de fond et l'enrichissement des ET dans la tourbe. Dans un contexte exempté de contamination anthropique, la proportion d'éléments stables retrouvée dans la tourbe ombrotrophe devait être inférieure à celle de la tourbe minérotrophe, considérant les apports minéralogiques plus importants au sein de cette dernière (Shotyk, 2000).

La reconstruction temporelle des dépositions en ET atmosphériques est possible grâce à la datation radiochronologique des concentrations des ET le long de profils de tourbe ombrotrophe. Pour reconstruire la distribution spatiale de ces dépositions, l'analyse des concentrations en ET dans les bogs d'une région est tout autant applicable. À partir de l'analyse des ET dans la tourbe de nombreux bogs, il est possible d'estimer, par interpolation spatiale, la distribution géographique des ET pour une région donnée.

1.3. Interpolation spatiale par krigeage

Développé dans les années 50 par Daniel G. Krige et George Matheron, le krigeage (*kriging* en anglais) est une méthode géostatistique d'interpolation spatiale qui permet de prédire mathématiquement des valeurs inconnues à l'intérieur d'un intervalle de valeurs connues. Contrairement aux autres méthodes d'interpolation déterministes, telles que les splines, le IDW ou les polygones de Thiessen, le krigeage emploie des modèles statistiques pour prédire et valider l'interpolation entre les valeurs connues. Le krigeage assume qu'il y a présence d'autocorrélation spatiale au sein du paysage, soit une variation aléatoire et structurée des variables environnementales qui se traduit par une plus grande similarité entre les objets près l'un de l'autre que ceux loin de l'autre (Matheron, 1982). Les prédictions par krigeage sont pondérées en fonction de la redondance, de la proximité et de l'autocorrélation spatiale des points inconnus vis-à-vis des points interpolateurs connus. Un poids statistique est donc différemment appliqué aux points interpolateurs selon leur valeur et leur organisation spatiale vis-à-vis des autres points connus (Matheron, 1982). L'interpolation par krigeage est une méthode qui garantit le minimum de variance et confère l'avantage de valider l'exactitude des prédictions par validation croisée, ainsi que de créer des cartes de prédiction et d'erreurs standards.

Le krigeage estime l'autocorrélation spatiale par l'entremise de semi-variogrammes (Figure 4) qui, selon différentes paires de distances (lag) entre tous les points à l'étude, évaluent la semi-variance des valeurs entre elles, soit une mesure spatiale de la covariance (Bolstad, 2016). En d'autres mots, le semi-variogramme illustre comment la dispersion d'une variable régionale (e.g. As, Cd, Cu ou Pb) augmente plus les distances entre les points (sites d'étude) sont élevées. Après une certaine distance, la semi-variance atteint un plateau où l'autocorrélation n'est plus significative.

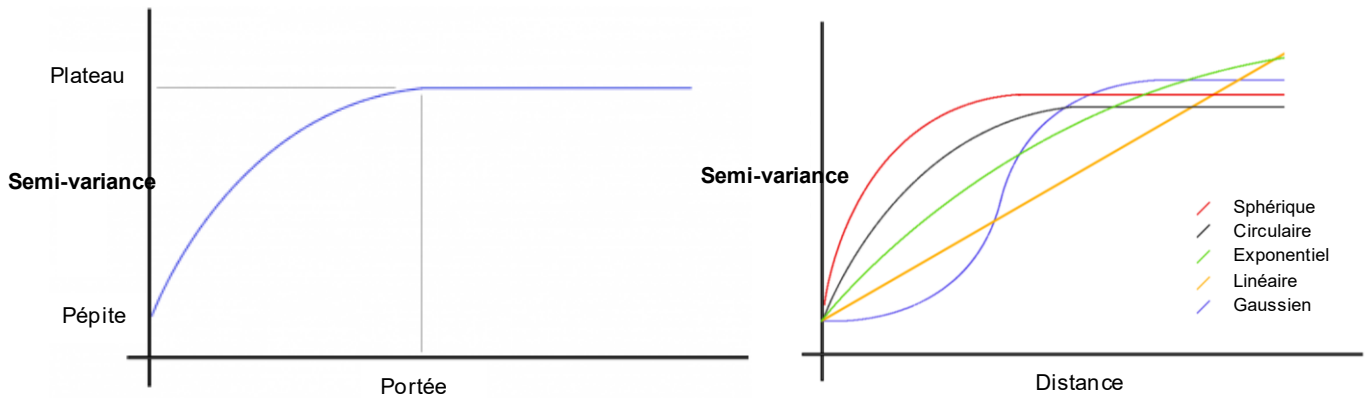


Figure 4. À gauche, présentation simplifiée des paramètres (portée, pépité et plateau) du semi-variogramme. À droite, représentation combinée des modèles empiriques (sphérique, circulaire, exponentiel, linéaire et gaussien) appliqués aux semi-variogrammes. Figures de gauche et de droite adaptées, respectivement, de GIS Geography (2021) et Aspexit (2019).

La distance à laquelle ce plateau est atteint est la portée. Finalement, le semi-variogramme est également caractérisé par une pépité. Celle-ci exprime la semi-variance initiale où l'autocorrélation est à son maximum (Bolstad, 2016). Pour compléter, le krigeage applique des fonctions mathématiques au semi-variogramme, soit des modèles empiriques venant ajuster le comportement de la semi-variance des points selon la distance. Plusieurs modèles sont disponibles : linéaire, circulaire, sphérique, gaussien et exponentiel. Entre autres, le modèle sphérique est caractérisé par une augmentation graduelle de la semi-variance, soit une diminution graduelle de l'autocorrélation spatiale. Ce modèle est généralement cohérent avec les données écologiques. Le modèle gaussien est caractérisé par une surface lisse où, à petites et grandes distances, la semi-variance augmente faiblement. Le modèle exponentiel quant à lui se démarque par une diminution exponentielle de la semi-variance qui se traduit donc par une autocorrélation spatiale importante entre les points à de faibles distances.

1.3.1. Krigeage des ET dans les bogs

Les bogs, déconnectés topographiquement du bassin versant, sont caractérisés par une couverture végétale qui est dominée par les bryophytes (Reddy et DeLaune, 2008). Puisque leur voie d'assimilation en nutriments est essentiellement atmosphérique et leur capacité d'adsorption

des métaux est importante, via le fort nombre de protons aux sites d'adsorption (González et Pokrovsky, 2014), les bryophytes retrouvées dans les bogs sont des bioindicateurs atmosphériques pertinents pour évaluer la contamination en ET. Depuis plusieurs décennies, leur utilisation a été mise à profit pour évaluer la contamination industrielle en ET dans les parcs naturels de la Pologne (Grodzińska, 1978), dans l'est de la France (Meyer et al., 2015), dans les zones métropolitaines du Mexique (Macedo-Miranda et al., 2016), dans le sud de l'Allemagne (Kempter et al., 2017), en Norvège depuis 1977 (Steinnes et al., 2011; Steinnes et al., 2017) et au Canada (Shotyk et Cuss, 2019), entre autres.

Dans cette perspective, interpoler par krigeage les concentrations d'ET retrouvées dans les sphaignes de plusieurs dizaines de bogs ($n > 30$) d'une région touchée par une source de pollution connue et ponctuelle, telle une fonderie, permettrait de distinguer les *hot spots* de contamination atmosphérique en ET de cette région. Une fois ces zones de contamination localisées, l'évaluation de la distribution des ET au sein de la végétation des bogs devient pertinente à conduire, afin de mieux comprendre l'impact de ces éléments au potentiel toxique sur cet écosystème.

1.4. Physiologie végétale

1.4.1. Absorption élémentaire par les plantes

L'absorption des nutriments et des ET au sein des plantes est multifactorielle. Elle dépend, entre autres, du mouvement dans les sols des éléments sous forme soluble, de l'assimilation racinaire de ces éléments et de la translocation verticale de ceux-ci vers le reste de la plante. L'absorption dépend également de la capacité d'une plante à former des associations symbiotiques avec les champignons et bactéries fixatrices de N, de la nature chimique du sol ainsi que des apports externes en éléments (Aerts et Chapin, 1999). Les racines sont essentielles au fonctionnement des plantes et des écosystèmes, dans la mesure où elles ancrent les plantes dans les sols, pompent l'eau et les éléments en solution vers le reste de la plante et régulent la distribution de l'eau et des nutriments au sein des sols. Les racines ont également un rôle prédominant dans le cycle biogéochimique du C et du N (Warren et al., 2015) et modifient la disponibilité des ressources de l'environnement (Schenk, 2005; Nobel, 2009). Les racines robustes servent de structure physique pour la plante, les plus fines (< 1 mm) dirigent l'absorption des nutriments et ET (Steudle, 2000; Rewald et al., 2011). Ces chevelus racinaires s'associent préférentiellement avec les mycorhizes et augmentent la surface spécifique d'absorption de l'eau et des ressources élémentaires associées (Read et Boyd, 1986; Augé, 2001; Segal et al., 2008).

Conceptuellement, les éléments contenus dans la solution de sol traversent l'épiderme des racines fines jusqu'au cylindre cortical où, via le xylème, la solution est transférée vers la tige et les feuilles de la plante (Figure 5) (Raven et al., 2014). Les travaux de Hinsinger et al. (2011) soulignent d'ailleurs que l'absorption des nutriments par les racines stimule le mouvement de nutriments en solution dans le sol vers la rhizosphère. En effet, l'assimilation induit une diminution des nutriments à l'interface racine-sol, ce qui crée un gradient de diffusion qui stimule le

déplacement des nutriments en solution vers la zone à concentration faible en nutriment, soit, vers la rhizosphère (Raven et al., 2014; Nobel, 2009; Warren et al., 2015).

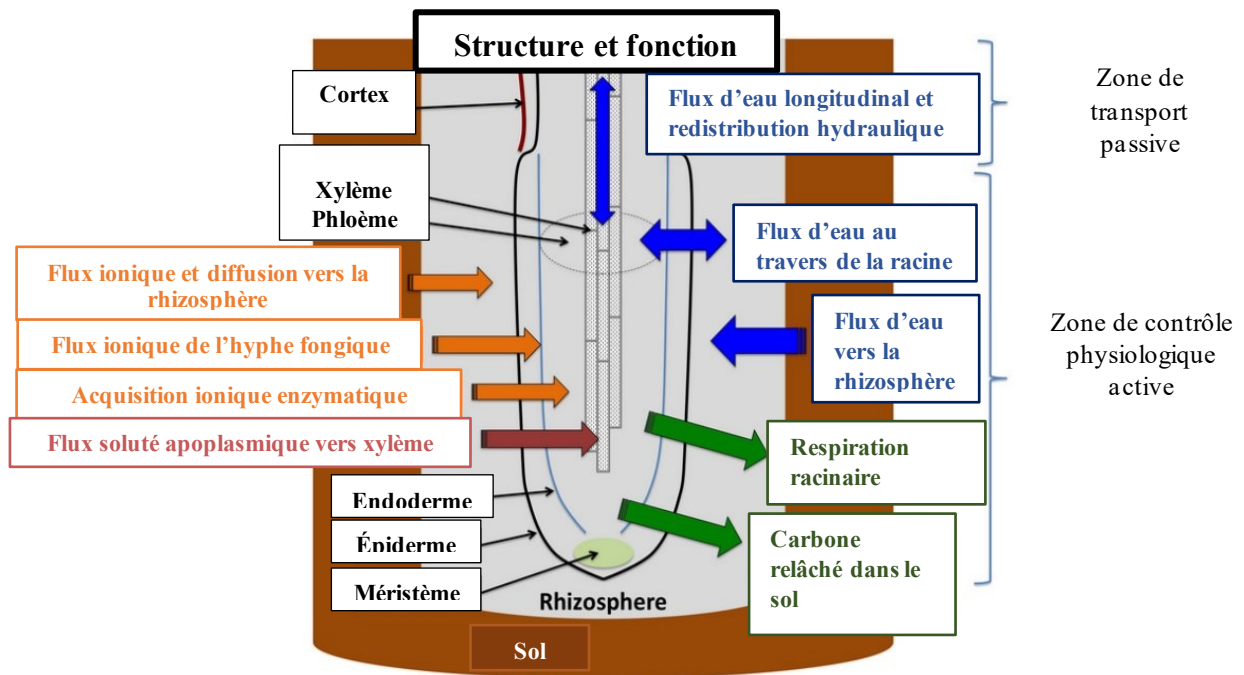


Figure 5. Structure et caractéristiques fonctionnelles des racines fines dans le système racinaire des plantes. L'eau et les solutés se déplacent passivement au travers de l'apoplasme de l'épiderme, du cortex et de l'endoderme vers les tissus vasculaires centraux (phloème et xylème). Le développement mature des racines transforme en liège (subérise) les parois externes de l'endoderme ce qui entraîne une régulation de l'assimilation de l'eau par le métabolisme de la plante (protéine). Les fonctions physiologiques associées à l'assimilation sont identifiées en orange, le transport de l'eau est illustré en bleu et les échanges de carbones, en vert. Figure adaptée de Warren et al. (2015).

La translocation verticale de l'eau dans le xylème vers les composantes végétales aériennes s'effectue en premier lieu par capillarité entre l'eau et la surface interne du xylème. Ce mouvement, prioritairement intermoléculaire, permet aux nutriments en solution de pénétrer le xylème et d'y être pompés vers la surface. En raison de la taille diamétrale du xylème, la force capillaire est rapidement saturée et ne peut expliquer l'ascension de la solution sur de grandes distances verticales (Nobel, 2009). La solution d'eau et les éléments nutritifs associés réussissent donc à se mouvoir verticalement dans la plante par pression hydrostatique ou force hydraulique. Cette force, initialement conceptualisée en 1856 par Darcy pour un matériau poreux comme le sol (Anctil et al., 2012, p.108), fut appliquée pour la première fois au transport de la sève dans le xylème par les

travaux de Siau (1983). On y explique que le transport vertical de l'eau est fonction d'un gradient différentiel de pression entre le sol et la partie aérienne des plantes, maintenu par l'évapotranspiration de l'eau par les stomates (Manzoni et al., 2013). Ce transport vertical est basé sur un transfert d'une région à potentiel hydrique élevé (sol) vers un potentiel hydrique faible (atmosphère). Ce gradient est contrôlé par les propriétés du xylème, la régulation stomatique et les taux de transpiration (Bohrer et al., 2005; Raven et al., 2014; Nobel, 2009; Hunt et Manzoni, 2016).

Il importe de souligner que les échanges élémentaires sous forme ionique entre la solution et la racine représentent une source d'acidité et d'alcalinité pour le substrat (Nye, 1981; Hinsinger et al., 2003). Selon les lois de l'électroneutralité, une racine libère un nombre d'ions H^+ équivalent à celui des cations (e.g. K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) assimilés, ce qui induit une acidification du sol et une augmentation de la disponibilité de cations dans la solution (Jenny, 1939). L'assimilation des nutriments peut également alcaliniser le sol lorsque celui-ci contient des proportions importantes d'anions tels que les nitrates (NO_3^-) et nitrites (NO_2^-), libérant au cours de l'échange de l'hydroxyde (OH^-). L'acidification ou l'alcalinisation des sols par l'absorption végétale dépend donc du pH initial du sol, mais également de la forme dominante du N (NH_4^+ vs NO_3^-) disponible dans la solution (Nye, 1981). Les travaux sur l'afforestation de Hong et al. (2018) démontrent que le pH des sols tend vers la neutralité là où, lors de la croissance des arbres, les sols alcalins tendent à s'acidifier et les sols acides tendent à se basifier. Le pH acide des bogs stimule l'adsorption des anions, ce qui rend disponibles les cations, comme les ET (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}) dans la solution. Par ailleurs, la respiration racinaire (Figure 5) contribue au relâchement de carbone dans les sols. En solution, ce carbone se transforme en acide carbonique, ce qui vient subséquemment altérer les minéraux dans le sol (Hinsinger et al., 2003) et solubiliser les ET.

La majorité des ET dans les plantes s'accumulent généralement dans les racines, particulièrement dans l'épiderme des fines racines (Krzesłowska, 2011), et moindrement dans les

parties aériennes (Kahle, 1993). Les travaux de Klink (2017) en périphérie de lacs mésotrophes dans l'ouest de la Pologne illustrent bien ce patron : les concentrations de Cu, Fe, Mn, Ni et Zn dans le système racinaire de *Typha latifolia* et *Phragmites australis* sont en moyennes cinq à dix fois plus élevées que les parties aériennes de ces plantes. Toutefois, dépendamment de l'élément en question et du niveau d'exposition du milieu, certaines plantes présenteront, en proportion aux racines, des concentrations plus importantes dans les organes aériens des plantes. Le cas du Pb et du Cd chez *T. latifolia* et *P. australis* (Klink, 2017) ou l'accumulation importante du Cd et du Zn dans les feuilles du saule sont de bons exemples (Courchesne et al., 2017). Additionnellement, les plantes hyperaccumulatrices, les plantes dont le transport intracellulaire est sous forme de chélates et celles dont l'assimilation élémentaire est assistée par les microbes, peuvent également présenter des concentrations importantes d'ET dans leurs parties aériennes (Shahid et al., 2011; 2012; Ahmad et al., 2016). La translocation verticale des métaux vers les parties aériennes des plantes est limitée par des barrières physiques, la précipitation des métaux en sels insolubles et la séquestration de ceux-ci dans les vacuoles des cellules du rhizoderme (Kopittke et al., 2007; Arias et al., 2010). D'une certaine façon, la plante se protège et tolère les ET en limitant leur translocation vers les parties aériennes.

Les ET de sources atmosphériques peuvent également se déposer et être absorbés par les feuilles des plantes (Aerts et Chapin, 1999). Certains demeurent adsorbés à la cuticule à la surface de la feuille, mais d'autres pénètrent cette surface via les pores des stomates, se désorbent dans l'apoplasme pour finalement s'adsorber aux parois cellulaires internes (Chamel et al., 1991; Shahid et al., 2017). Cette infiltration est stimulée lorsque les éléments sont en solution sur la feuille. Une fois incorporés dans les feuilles, dépendamment des ET de leurs concentrations, ceux-ci endommageront la feuille en créant des nécroses. Entre autres, Uzu et al. (2010) et Schreck et al. (2012) ont attribué la présence de nécroses dans les feuilles de laitue, d'ivraie et de persil par la

présence de complexes inorganiques de Pb (PbO , PbSO_2^+ , PbSO_4 , PbCO_3). Uzu et al. (2010) observe d'ailleurs que dans certains cas, la dissolution du Pb inorganique se conclut par la précipitation du Pb sous forme de complexes organiques. À l'inverse, la présence élevée d'arsénite dans les frondes de *Pityrogramma calomelanos* demeure invariable, peu importe la forme d'As introduite initialement (Kachenko et al., 2010).

Les études portant sur l'absorption foliaire restent néanmoins peu abondantes et nécessitent un approfondissement, comparativement à celles portant sur l'assimilation racinaire. Même s'il est convenu que l'assimilation racinaire domine les processus d'absorption des végétaux, différencier les proportions d'éléments absorbés par les racines et par les feuilles demeure pour le moment très difficile dans la mesure où ces processus sont simultanés. L'absorption foliaire a tout de même une influence notable sur les concentrations retrouvées dans les plantes. Les travaux de Kozlov et al. (2000) soulignent que les variations importantes de métaux au sein des plantes ne peuvent être simplement expliquées par les translocations racinaires d'éléments. Les feuilles, étant exposées aux aléas atmosphériques, sont plus sensibles aux variations induites par les variations climatiques et par les dépositions directes de l'atmosphère.

1.4.2. Facteurs influençant l'absorption élémentaire par les plantes

Une biomasse végétale élevée n'implique pas nécessairement une concentration élevée de nutriments au sein de la plante, mais plutôt un potentiel d'absorption élevée de ceux-ci (Wendling et al., 2016). Ainsi, la quantité d'éléments assimilée est parfois plus importante chez les petits organismes, tels que les herbacées. Les espèces *Plantago lanceolata*, *Silene vulgaris* et *Achillea ageratum* sont quelques exemples de plantes herbacées ayant un contenu en ET élevé au sein de leurs composantes végétales, malgré leur petite biomasse (Baroni et al., 2000; Petrova et al., 2014).

Somma toute, de nombreux facteurs influencent, individuellement ou conjointement, le niveau d'absorption de ET par une plante à l'interface sol-plante. Entre autres, l'exposition, la spéciation et la biodisponibilité des ET dans les sols joueront un rôle de premier plan sur l'assimilation végétale. La biodisponibilité des ET est quant à elle régulée par les propriétés physico-chimiques des sols, telles que le type de sol, la nature du matériel parental, le pH, la capacité d'échange cationique, le potentiel redox, le % de matière organique, la texture des sédiments et la température (Gupta et al., 2019). Sans compter que le niveau de la nappe phréatique ainsi que l'activité bactériologique des micro-organismes présents dans les sols auront une influence supplémentaire sur le degré et la nature des ET assimilés par les plantes (Shahid et al., 2017).

La tolérance des espèces végétales et leurs taux d'évapotranspiration influencent sur le degré de translocation d'ET au sein des organes végétaux (Antosiewicz, 1992). De grands taux équivalant à de grandes concentrations en ET absorbées (Hao et al., 2012) sont susceptibles d'être plus importants dans les végétaux à grand feuillage (Gupta et al., 2019). De surcroît, le niveau de développement d'une plante régente la forme et la quantité d'ET assimilés. Au cours du développement végétal, le contenu nutritif et élémentaire atteint un pic et diminue vers la maturité à des taux différents selon les espèces, notamment en raison de la diminution des besoins nutritifs au cours des saisons (Kilcher, 1981; Shahid et al., 2017). Gupta et al. (2019) ont observé que la demande métabolique en nutriments atteignait un maximum lors de la floraison, et que la concentration diminuait fortement après. Annuellement, l'assimilation élémentaire maximale se réalise vers la fin de l'été et le début de l'automne, lorsque la biomasse végétale est à son plus fort (Fang et al., 2017).

L'absorption foliaire est fortement influencée par les propriétés de la cuticule telle que sa perméabilité, et varie selon la taille des particules. Les plus grosses particules sont interceptées par

la cire à la surface de la feuille, alors que les plus petites particules ($< 2,5 \mu\text{m}$) peuvent être absorbées (Eichert et al., 2008; Birbaum et al., 2010). La texture rugueuse, pubescente, feuillue ou épineuse des feuilles influence le degré d'absorption foliaire. Cette assimilation est notable chez les espèces ayant un indice de surface foliaire et une densité en stomates élevée, induisant une conductance stomatique élevée (Ataabadi et al., 2011). Sutton et al. (1993) rajoutent que les plantes se développant dans des environnements ayant une abondance d'eau et de lumière sont caractérisées par une conductance foliaire importante qui se traduit par une assimilation foliaire conséquente. Wendling et al. (2016) notent que les plantes ayant une superficie foliaire élevée et de longues racines contiennent davantage de N, de P et de Mg. Finalement, les espèces ayant une densité et une superficie racinaire considérables (favorisées par les mycorhizes) et des tissus denses sont sujettes à de grandes absorptions de Ca, de K et de P (Wendling et al., 2016).

1.4.3. Fonctions et impacts physiologiques des ET

La toxicité des ET origine dans leur capacité à dénaturer l'activité enzymatique, endommager les membranes cellulaires et modifier l'ADN, perturbant le métabolisme des plantes (Berkowitz et al., 2014). La rupture des fonctions métaboliques et la dénaturation des végétaux est le produit d'une perturbation enzymatique, qui elle prend source lorsque les ET s'accumulent dans l'organisme. Les enzymes régulent la quantité d'énergie nécessaire pour activer une réaction biochimique du métabolisme (Raven et al., 2014). Elles sont essentielles pour la préservation des cellules sous un stress environnemental, puisqu'elles produisent des antioxydants qui limitent les dommages créés par les espèces d'oxygène réactives (Ahmad et al., 2010; Caverzan et al., 2012). Ces protéines essentielles permettent de catalyser par millions le nombre de réactions chimiques et d'assurer le fonctionnement métabolique des organismes vivants (Raven et al., 2014).

Le Cu, le Zn et le Ni sont nécessaires au fonctionnement physiologique des plantes (Table 1). Ils assurent principalement un maintien de l'activité enzymatique. Le Cu joue un rôle déterminant vis-à-vis de la photosynthèse, la respiration, le métabolisme des nitrates et des glucides, la perméabilité des tissus végétaux, la reproduction ainsi que la résistance aux maladies des plantes (Kabata-Pendias, 2010). La déficience en Cu ou la surabondance de cet élément au sein de l'environnement perturbent l'activité enzymatique, ce qui affecte le fonctionnement physiologique des végétaux (Pilon, 2011). Le Cd, le Pb ainsi que l'As n'ont pas de fonctions métaboliques déterminées chez les plantes. Ces éléments toxiques et non essentiels tendent à se bioaccumuler dans les tissus et viennent perturber, même en concentration réduite, l'activité enzymatique des végétaux (Tableau 1). Par exemple, lorsque le Cd, considéré comme étant l'un des métaux les plus phytotoxiques, atteint des concentrations variant de 5 à 20 mg kg⁻¹, le cycle de Calvin se voit perturbé, inhibant la photosynthèse et réduisant la quantité de chlorophylle au sein du chloroplaste (D'Alessandro et al., 2013).

Le degré de phytotoxicité dépend de l'espèce de plante, de la spéciation des ET, des propriétés chimiques du sol et de la concentration en ET au sein des sols. Certaines plantes ont des capacités extraordinaires d'assimilation en ET. Celles qui accumulent plus de 1000 ppm sont considérées comme des hyperaccumulateurs (Baker et Brooks, 1989). Par exemple, *Phyllanthus balgooyi*, sur l'île de Borneo, présente une concentration de Ni dans la sève > 16 % de la masse totale du phloème, représentant la deuxième concentration de Ni la plus élevée au monde chez un organisme vivant (Mesjasz-Przybylowicz et al., 2016). Malgré le manque d'explication fondée, il semblerait que les concentrations de Ni chez *P. balgooyi* viendrait protéger les pigments de chlorophylle contre les rayons UV et serait une adaptation anti-herbivore pour cette espèce (Martens et Boyd, 1994; Robinson et al., 2003). Ma et al. (2001) ont également observé chez la fougère *Pteris vittata* des concentrations de différentes espèces d'As variant de 3280 à 4980 ppm.

Tableau 1. Synthèse des conséquences physiologiques des ET sur les plantes. Les espèces marquées d'un astérisque* font référence à des travaux de recherche originaux.

Élément trace	Fonctions essentielles	Contenu plante	Phytotoxicité	Conséquences physiologiques	Sources ET	Références
As	Ø	0,009-1,7 mg kg ⁻¹	2-10 mg kg ⁻¹ * <i>P. menziesii</i> (8000 mg kg ⁻¹)	Réduction de la croissance Plasmolyse cellulaire	Pesticides Herbicides Stérilisant sol Activités industrielles	Pais et Jones (1997) *Warren et al. (1968) Bailey et al. (2002)
Cd	Ø	0,1-1,0 mg kg ⁻¹	5-20 mg kg ⁻¹	Perturbation de l'activité enzymatique Inhibition de la photosynthèse Réduction de la perméabilité Réduction du transport cellulaire de l'eau Perturbation du cycle de Calvin	Eaux usées Boues d'épuration Cigarette Pesticides et engrais Batteries	Kloke et al. (1984) Macnicol et Beckett (1985)
Cu	Photosynthèse Reproduction Résistance maladie Perméabilité	1-10 mg kg ⁻¹	< 2 mg kg ⁻¹ >20-30 mg kg ⁻¹	Déficience inhibe fonctions Altération des tissus et cellule Inhibition photosynthèse Perturbation de l'ADN	Boues d'épuration Activités industrielles Déchets industriels	Sandmann et Böger (1980) Kabata-Pendias (2010)
Ni	Moins bien compris Biosynthèse des bactéries Fonction enzymatique de l'uréase	1,0 mg kg ⁻¹	10-100 mg kg ⁻¹ * <i>H. floribundus</i> (6000 mg kg ⁻¹)	Chloroses Réduction de la croissance Baisse l'assimilation de nutriment Inhibition de la photosynthèse et transpiration Limite synthèse du N ₂	Essence au Pb (atmosphère) + déposition sur culture	Vesper et Weidensaul (1978) Bazzaz et al. (1974) *Severne (1974) Kabata-Pendias (2010)
Pb	Ø	0,3-1,5 mg kg ⁻¹	100 µg kg ⁻¹ (tissu)	Inhibition de la photosynthèse Mitose Absorption de l'eau Réduction de la perméabilité	Combustion charbon et huile Pesticide Eaux usées Essence au Pb	Kabata-Pendias (2010)
Zn	Activité enzymatique (peptidase, protéinase) Fonction métabolique des glucides et protéines Perméabilité des membranes Résistance aux maladies Résistance T°C chaude et froide	10-100 mg kg ⁻¹	< 10-20 mg kg ⁻¹ > 100-500 mg kg ⁻¹ * <i>T. caerulencens</i> (8000 mg kg ⁻¹)	Déficience inhibe fonctions Très peu phytotoxique Retarde la croissance	Métallurgie Activités anthropiques Eaux usées	Lindsay (1972) Macnicol et Beckett (1985) *McGrath et al. (1997) Kabata-Pendias (2010)

Pourquoi une plante accumulerait-elle des ET toxiques tels que l'As, le Cd et le Pb s'ils ne sont pas essentiels à son développement physiologique ? La tolérance d'une plante à un environnement concentré en ET peut subvenir par la succession de communautés végétales, qui, au fil du temps, développent des attributs physiologiques adaptatifs (Antosiewicz, 1992). Être en mesure de croître dans un sol présentant des niveaux importants d'ET confère un avantage compétitif vis-à-vis des espèces qui ne le sont pas (Wan et al., 2019). De plus, il arrive qu'une plante assimile des ET par erreur. En effet, la structure moléculaire de certaines espèces chimiques toxiques peut ressembler à celle de cations basiques essentiels pour la croissance des plantes, tels que le Cd envers le Ca. La valence ainsi que le rayon ionique du Ca^{2+} ressemblent beaucoup au Cd^{2+} et ce dernier se voit assimilé au travers des voies d'absorption du Ca lors d'échanges cationiques entre la racine et la solution du sol (Perfus-Barbeoch, 2002). Le cas des champs de blé (*Triticum* spp.) contaminés au Cd contenu dans les fertilisants phosphatés (Andersson et Siman, 1991) exemplifie bien cette situation où les ions Cd^{2+} se font assimilés par les racines vers la tige du blé via les canaux tensiodépendants (VICC) du Ca (De Vriese et al., 2018; Abedi et Mojiri, 2020).

1.5. Objectifs de recherche

Bien que plusieurs études au début des années 2000 aient démontré que la contamination en ET provenant de la fonderie Horne s'observe au sein de plusieurs écosystèmes différents à Rouyn-Noranda (GSC, 2005), peu d'efforts ont été investis pour comprendre l'étendue spatiale de cette contamination à l'intérieur de l'aire d'influence de la fonderie ainsi que la remobilisation des ET dans les compartiments biogéochimiques des bogs exposés aux dépôts atmosphériques en ET. Il est donc approprié de se questionner: quelle est l'étendue de la contamination environnementale en ET provenant de la fonderie Horne à Rouyn-Noranda ?

Étudier la biogéochimie des ET dans les bogs de Rouyn-Noranda est pertinent puisque la fonderie Horne constitue la principale source de contamination atmosphérique en ET de la région, l'historique de ses émissions est documenté, la direction et la fréquence des vents dominants sont bien connues, la région ne présente aucune structure géomorphologique importante pouvant limiter le transport aérien de particules et, finalement, la région est riche en bogs.

Dans ce contexte, les objectifs de ce projet de recherche sont de:

- 1) Cartographier la distribution spatiale des dépôts régionaux en ET provenant de la fonderie Horne en utilisant 54 bogs comme marqueurs de la contamination atmosphérique.
- 2) Établir la distribution et la variation des ET entre les compartiments écosystémiques (plante, sol et eau) de quatre bogs exposés à des niveaux distincts d'ET.

Chapitre 2. Environmental trace element contamination downwind from a copper smelter in the region of Rouyn-Noranda

2.1. Avant-propos

Cet article scientifique, en préparation pour la revue *Environmental Pollution*, présente les résultats d'une étude portant sur la distribution spatiale des ET (As, Cd, Cu et Pb) dans 54 tourbières ombrotrophes (bogs) situées dans un rayon de 50 km d'une fonderie de Cu de la région de Rouyn-Noranda, en Abitibi-Témiscamingue. Cette recherche vise à *i)* dresser un portrait cartographique de la contamination en ET à partir de l'interpolation spatiale des concentrations retrouvées dans les sphaignes des bogs et *ii)* de définir la distribution de ces ET entre les compartiments biogéochimiques (plantes, sols et eau) de bogs exposés à des niveaux contrastants de dépositions atmosphériques.

Cette étude a été conjointement conçue par tous les auteurs de l'article. Nous avons tous ensemble mis sur pied le plan de recherche, de la détermination des objectifs de recherche à l'élaboration des plans et méthodes d'échantillonnage. J'ai personnellement effectué et dirigé les campagnes de terrain à Rouyn-Noranda, assuré la prise d'échantillonnage, ainsi qu'effectué les analyses en laboratoire. J'ai également conduit toutes les analyses statistiques et spatiales, ainsi que la réalisation des tableaux et figures dans l'article. J'ai finalement rédigé toutes les versions de l'article sous la supervision de Julie Talbot et François Courchesne, coauteurs, qui ont participé à la révision des textes et l'enrichissement scientifique du propos.

2.2. Abstract

The environmental trace element (TE) contamination from the Horne copper smelter emissions is an ongoing issue in the region of Rouyn-Noranda. While detailed attention has been given in the early 2000s to understand the consequences of TEs in different environments, the geographic distribution and post-depositional redistribution of arsenic (As), cadmium (Cd), copper (Cu), and lead (Pb) were generally limited to the vicinity of the smelter. In this study, the concentration of these TEs was quantified and then mapped by simple kriging interpolation, based on the *Sphagnum fuscum* top layer (0-3 cm) collected in 54 ombrotrophic peatlands (bogs). The variation of TE in bog ecosystem compartments of four bogs contrastingly exposed to depositions were further analyzed. The spatial distribution of TEs in Rouyn-Noranda was negatively correlated to the distance from the smelter, exhibiting high concentrations near the smelter and a constant decrease, as the distance increased from the metal source. Although TE contamination is measurable up to 50 km, the critical contamination range laid within 25 km from the smelter, suggesting short distance deposition from the smelter particular emissions. The post-depositional distribution of TEs in bogs followed the same spatial pattern, where ecosystem compartments located 10 km away from the smelter presented significantly higher TE concentrations than those located 25 km away. As a result, important accumulation of As, Cd, Cu, and Pb in bog vegetation was concentrated in fine roots, decreasing subsequently in the shoots and then in the leaves. Exposition to high levels in the roots was most likely the result of elevated TE accumulation in deepest peat layer and in the peat pore water. As the region is subject to constant TE deposition, further investigations are needed to assess the ecotoxicological impact of these contaminants on peat bog vegetation.

Keywords: Trace element, bogs, sphagnum, atmospheric deposition, smelter emissions, root uptake, kriging

2.3. Introduction

Environmental TE contamination has been undergoing since metallurgical ore transformations of the Bronze Age, circa 5000 years ago (Radetzki, 2009; Killick and Fenn, 2012; García-Alix et al., 2013; Cortizas et al., 2016), and increased in the bloom of the industrial revolution (Galloway et al., 1982; Nriagu and Pacyna, 1988; Pacyna and Pacyna, 2001; García-Alix et al., 2013). Industrial activities, including fossil fuel combustion, pyrometallurgical processes, agricultural fertilization, cement production, and waste incineration, are the main contemporary anthropogenic sources of TEs in the environment (Nriagu and Pacyna, 1988; Csavina et al., 2012; Pulles et al., 2012; Tchounwou et al., 2012; Zhang et al., 2012). As a result, high concentrations of TEs, such as As, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, and Zn, are now present in many natural ecosystem compartments, including freshwaters, soils, vegetation, and in the human food web (WHO, 1996; Tchounwou et al., 2012; Nhwatiwa et al., 2011; Talbot et al., 2017; Ali et al., 2019). Trace element pollution is an important public health concern due to acute exposition and chronic bioaccumulation in human tissues (Abernathy et al., 1999; Järup, 2003; Gall and Rajakaruna, 2015). For instance, Hg, Cd, Cr, and Mn concentrations were reported in pregnant women's placenta and cord blood (Björnberg et al., 2003; Amaya et al., 2013), Cd in welder workers blood (Barbee and Prince, 1999; Mahmood et al., 2015), and recently As was measured in children and adults' fingernails living less than 0.5 km from a Cu smelter industrial complex in Quebec, Canada (Bilodeau, 2019; 2020b).

Over the past decades, ombrotrophic peatlands (bogs) have been used to monitor atmospheric depositions for evaluating TE environmental contamination (Harmens et al., 2010; Steinnes et al., 2017; Wiklund et al., 2020). Incremental organic matter accumulation over time, favored by water-logged conditions restraining complete organic matter decomposition,

topographically disconnects bogs from basal contact with the underlying mineral substrate and restricts inflow from the surroundings. As a result, bogs receive elemental inputs solely from atmospheric precipitations (Rydin and Jeglum, 2013), allowing peat profile analysis for the historical reconstruction of atmospheric TE contamination (Shotyk, 1996b; Weiss et al., 1999; Pratte et al., 2013; Shotyk et al., 2017). Further attention has been given to TE content in bog's pore water (Rausch et al., 2005; Bragazza, 2006; Gotelli et al., 2008) and plant species, such as shrubs, lichens, and trees (Arafat and Glooschenko, 1982; Malmer and Wallén, 1986; Gotelli et al., 2008; Borgulat et al., 2018; Gaskova, 2018; Shotyk et al., 2019), but few studies focused on the continuum partitioning of TE concentrations between peat soil, pore water, and vegetation within a bog system.

We studied TE content in 54 bogs located downwind from a known emission point source, the Horne smelter, located in Rouyn-Noranda (Quebec, Canada). Past studies determined environmental TE accumulation from the Horne smelter in lake sediments (Arafat, 1985; Gallon et al., 2004, 2005; Telmer et al., 2006), in soils (Knight and Henderson, 2006; Ettler, 2016), in the snow (Telmer et al., 2004), in the atmosphere (Simonetti et al., 2004), in tree rings (Savard et al., 2006a), in rocks (Leverington and Schindler, 2018), and as well in peat bog cores (Glooschenko et al., 1986; Kettles and Bonham-Carter, 2002). These studies demonstrated the impact of the smelter TE emissions on the surrounding environment. However, little is still known about the geographical extent of Horne smelter contaminants and their spatial deposition patterns within the smelter influence zone, and how these contaminants are remobilized by vegetation after their deposition. In this context, our objectives are *i*) to reconstruct the spatial distribution of As, Cd, Cu, and Pb, downwind from Rouyn-Noranda in 54 peat bogs using the *Sphagnum fuscum* top layer as an environmental marker, and *ii*) to evaluate the biogeochemical redistribution of these TE in

peat soil, pore water and shrubs species components (roots, shoots, and leaves) at sites exposed to contrasting levels of TE deposition.

2.4 Materials and methods

2.4.1. Study area

The study area is centered around the Horne smelter in the city-region of Rouyn-Noranda, located in the province of Quebec, Canada (48°14' N, 79°00' W, Figure 7). Annual mean air temperature and summer mean air temperature are 1.5°C and 16°C, respectively, with a mean annual precipitation of 929 mm (ENRC, 2010). The area is situated on the Abitibi Greenstone Belt in the Superior Province of the Canadian shield and is primarily composed of Archean metasedimentary and metavolcanic rocks (Stockwell et al., 1970). The most important geological feature of this region is the Cadillac fault which supplies Cu, Zn, gold, and silver ores, strongly sustaining the mining and smelting sectors of the Quebec province (MRNF, 2006). The region is located 300 m above sea level on average, and has a relatively flat topography, with two slight exceptions at the western (Mount Chaudron) and the north-eastern (Aiguebelle provincial park) limits. The Rouyn-Noranda municipality has a total area of 6441 km², is extensively covered by forests and encompasses 227 km² of wetlands (CIC, 2009).

Bogs are the most common type of wetlands in the region. This predominance is explained by the retreat of the Laurentide Ice Sheet, about 10,100 – 8,000 years ago, when the Ojibway-Barlow proglacial lake submerged the entire region for 2,000 years and deposited glaciolacustrine silts and clays (Veillette, 1994). Once the lake drained, the sedimentation phase formed vast, flat, and poorly drained basins where organic litter accumulated and favored paludification inception circa 6,000 years ago leading with time to ombrotrophic peat formation (Payette, 1984; Gorham et al., 2007).

In activity since 1927, the Horne smelter, located in the downtown area of Rouyn-Noranda, has a current annual capacity to process 840 000 tons of Cu and precious metal-bearing materials, produces 210 000 tons of Cu anodes, and bears 640 000 tons of sulfuric acid (Glencore, 2021). By-pass products resulting from the Cu smelting led to the production of contaminants such as particular heavy metal oxides (US EPA, 1998), which are mainly emitted as dust particles from the two smelting stacks of 161 and 130 m in height (GSC, 2005). Emissions of TEs from the smelter have decreased from the 1970s to the late 1990s and have stabilized since (ECCC, 2018) (Figure 6). Two local weather forecast stations provided hourly wind patterns from 1989 to 2019. Prevailing winds are primarily north-eastwards and south-eastwards, between 10° and 150° (Figure 7).

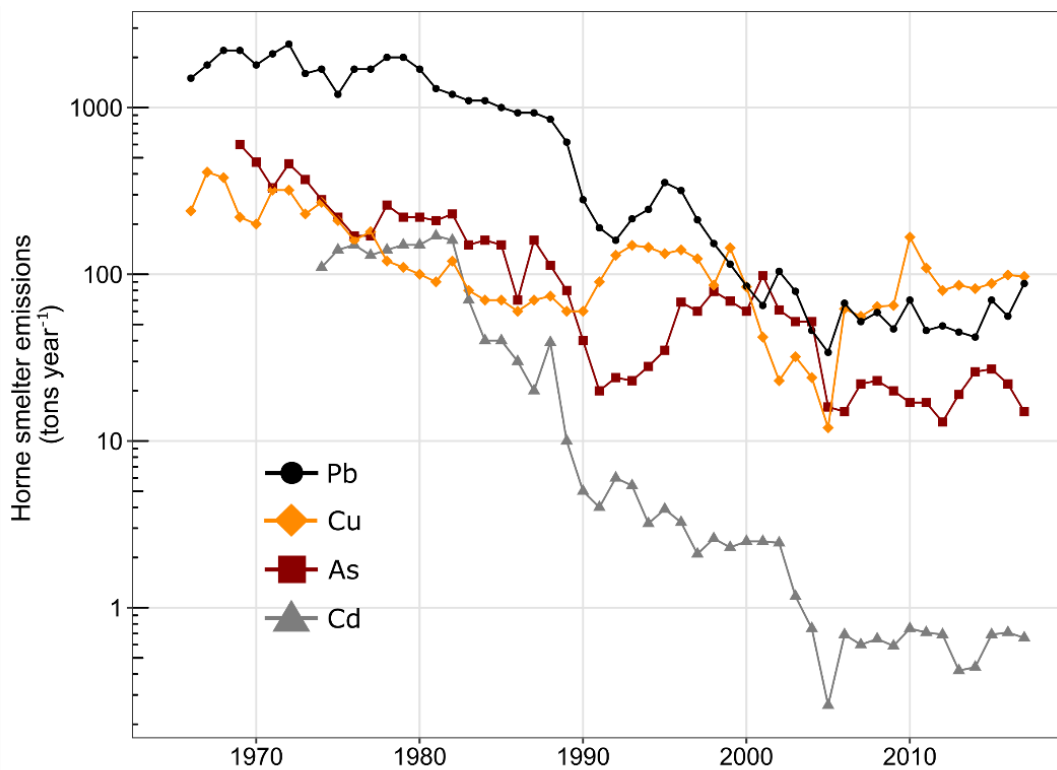
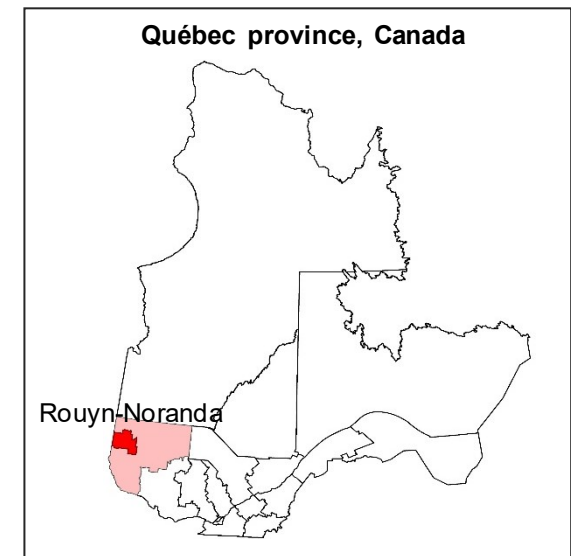
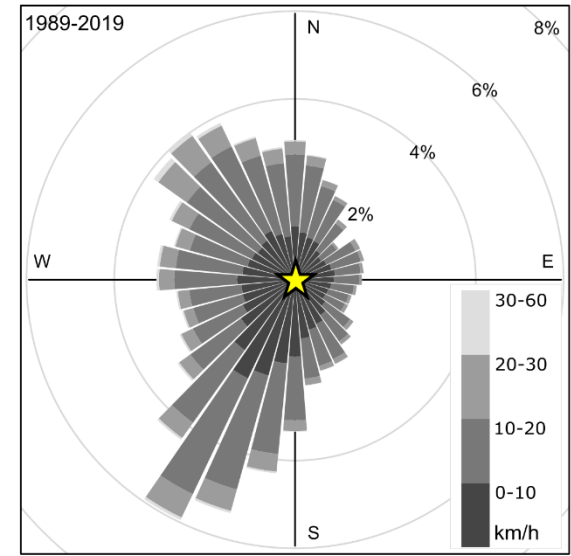
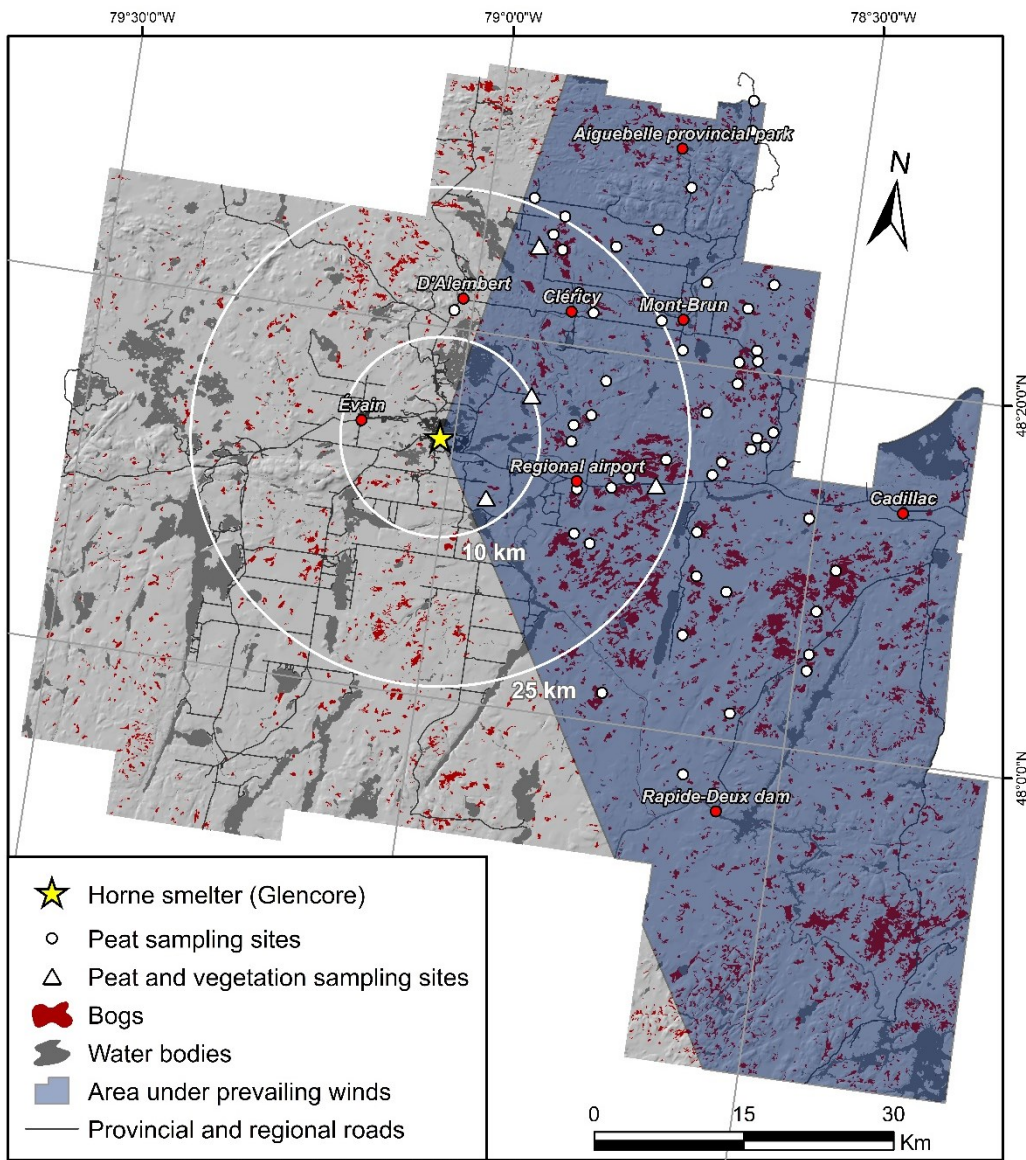


Figure 6. Horne smelter emissions to the atmosphere for 1966–2017 in metric tons per year (tons year⁻¹). The 1966 to 1992 data were obtained from the Geological Survey of Canada (2005), whereas the 1993 to 2017 data were declared by the smelter to the Canadian National Pollutant Release Inventory (ECCC, 2018). NPRI ID: 3623. Note that the vertical axis is logarithmic.



Projection: NAD 1983 Québec Lambert. Data: NTDB and Données Québec

Figure 7. Trace elements point source, the Horne smelter (yellow star), sampling sites (white bullets and triangles), bog distribution (red polygon), and prevailing wind zone (dark blue area, between 10° and 150°) in the Regional county municipality of Rouyn-Noranda, Quebec, Canada. Hourly wind patterns from 1989 to 2019 (top right panel) are provided by two local weather forecast stations of the Meteorological Service of Canada, climate ID 7086716 and 7086720 (ECCC, 2019).

2.4.2. Data collection and laboratory analysis

To reconstruct the regional TE spatial distribution, we sampled the bryophyte *S. fuscum* in 54 bogs in August 2019 and August 2020. The bogs were chosen based on their geographical position under prevailing winds, their accessibility from regional or forest roads, and their distance from the smelter up to a maximum of 50 km (Figure 7). The *S. fuscum* species was selected because of its ease of identification, its presence at all sites, its important metal adsorption capacity (González and Pokrovsky, 2014), and its previous use in atmospheric TE biomonitoring (Meyer et al., 2015; Macedo-Miranda et al., 2016; Steinnes et al., 2017; Shotyk and Cuss, 2019). In each bog, a 10 x 10 cm sample of the living portion of *S. fuscum* (0-3 cm depth) was collected in three distinct subplots using a plastic knife. The location of subplots varied depending on bog area and were selected to be representative of the expanse of the bog. All subplots were located on hummocks, where *S. fuscum* grows. The collected volume was measured, and moss samples were stored in plastic bags to be dried the same day at 40 °C for 24h. In the laboratory, dried samples were first weighted to calculate the dry bulk density and then milled under a fume hood to a 425 µm powder (40 mesh sieve size) with an inox Wiley Mini Mill.

At each subplot, we additionally measured the water table depth from the surface in hand-dug peat holes, collected water samples for pH analysis and, semi-qualitatively assessed the forest cover density on a 5-level scale (1: completely opened, 2: opened, 3: semi-opened, 4: closed, 5: completely closed).

To evaluate the TE biogeochemical distribution between the different ecosystem components of the bogs, we selected, among our 54 survey sites, four sites with uniform vegetation composition, forest cover density, area, location, and accessibility. The sites are located at 10 and 25 km from the smelter along two transects, north-eastwards and eastwards (white triangles in Figure 7). In each of these four sites, we measured the TE concentrations in plants, surface peat,

and pore water based on samples collected in three subplots. Trace element concentration in vegetation was determined by collecting samples of two shrub species typical of bogs (*Chamaedaphne calyculata*, and *Rhododendron groenlandicum*), one shrub-sized tree (*Picea mariana*), and one shrub species typically found at the margin of bogs (*Alnus incana*). Vegetation samples were separated into three plant components: fine roots (<1 mm diameter), shoots, and leaves. All vegetation samples were dried at 40 °C for 24h and then milled into a 425 µm powder for further elemental analysis.

The top 30 cm of the peat soil column was collected with plastic tools, in each subplot and divided into three horizons: 0 to 5 cm, 5 to 15 cm, and 15 to 30 cm depth. The peat material was dried the same day of sampling at 40 °C for 24h and then milled into a 425 µm powder with the inox Wiley Mini Mill. At the same three subplots, pore water samples were collected at the surface of the water table with sterile 30 mm syringes. Pore water samples were then stabilized with 3 drops of 1 M trace metal grade HNO₃, filtered with 0.45 µm glass-fiber filter papers, and stored at 4 °C for further chemical analyses.

For statistical analysis, all triplicate data from the subplots were averaged to obtain a single value per variable for every sites.

2.4.3. Determination of TE and nutrient content

Prior to plant or soil concentration analysis, 200 mg of dried-milled sample were digested on a block digester with Pyrex ignition tubes in 2 mL of concentrated certified trace metal grade HNO₃ at room temperature for 12h and then at 120 °C for 5h. Supernatants were filtered at 0.45 µm and diluted to 4 % HNO₃ with milli-Q water to a final volume of 50 mL (Wilson et al., 2005). Arsenic, Cd, Cu, titanium (Ti), and Pb concentrations were determined in *S. fuscum*, plant components, soil, and pore water samples by ICP-MS spectrometry (PerkinElmer NexION 300x).

Titanium concentrations are not influenced by smelter activities and were analyzed for background comparisons with anthropogenic TE found in *S. fuscum*. In-house peat reference material and the Ontario Geological Survey 1878 P certified peat reference material (Riley, 1989) were used in quality assurance and control procedures (Table S1, Supplement Information). Dozens analytical blanks of certified trace metal grade HNO₃ were further prepared and analyzed along all other samples to control artificial TE contamination that may takes place during sample preparation. The average concentration of TE in blanks was subtracted to all samples to limit concentration overestimations (Table S1, Supplement Information). The detection limit of the method (DL) was calculated by multiplying the standard error obtained from multiple analyses of solutions having low solute concentrations (0.001 – 0.03 µg L⁻¹) by three. The DL values of the HNO₃ plant extracts were 0.0104, 0.0043, 0.0010, 0.0078, and 0.0001 µg g⁻¹ for As, Cd, Cu, Ti, and Pb respectively.

Total C and N content was analyzed on 2 mg dried-milled samples by CHNO-S elemental analysis (Fisons - EA-1108 CHNS-O Element Analyzer). Total P content was analyzed by colorimetry assay based on the Murphy and Riley method (1962) on the same 4 % HNO₃ supernatants used for ICP-MS analysis using a Shimadzu UV spectrophotometer.

2.4.4. Statistical and spatial analysis

Before reconstructing any TE spatial distributions, we assessed the influence of environmental variables (Table 2) on TE concentration content in *S. fuscum* (As, Cd, Cu, and Pb), using a scale two multivariate redundancy analysis (RDA) (Legendre and Legendre, 2012). Prior to the RDA analysis, all variables were normalized using the Box-Cox transformation (Legendre and Legendre, 2012) and then standardized to allow comparison of different variable units. The RDA analysis was done using the R Studio software, version 1.2.1.335, and was computed using the {vegan} package version 2.5-6 (R Core Team, 2016; Oksanen et al., 2017).

To identify spatial structures among data, linear correlations between TE concentrations and bog distance from the smelter were conducted. Concentrations of TE presenting significant relationships with the smelter distance were used for geostatistical interpolation using the simple kriging method. The simple method was chosen because of its efficient and practical use, and because it normalizes values. Kriging was considered a suitable method for spatial interpolation as sites follow normality laws, site count is high and covers densely the study area, concentration distributions within site are stationary, TE particle depositions follow progressive continuous features, and finally, transport and deposition are not limited by any strong geomorphological structures.

Table 2. Environmental variables of sampled bogs and *S. fuscum* ($n = 54$) [SD = standard deviation].

Environmental variables	Mean [± SD]	Median	Range
Bog properties			
Site distance from smelter (km)	27 [9]	28	8 – 46
Site orientation from smelter (°)	79 [36]	85	-3 – 145
Water Table Depth (cm)	26 [10]	26	5 – 46
Forest Cover Density	2 [1]	2	1 – 4
pH	4.01	3.97	3.67 – 4.66
<i>S. fuscum</i> properties			
Dry Bulk Density (g cm ³)	0.015 [0.005]	0.014	0.009 – 0.034
TotalC (%)	44 [0.78]	44	40 – 45
TotalN (%)	0.75 [0.09]	0.74	0.58 – 1.01
TotalP (µg g ⁻¹)	478 [97]	473	345 – 819
Ti (µg g ⁻¹)	2.57 [2.84]	2	0.75 – 22

The spatial autocorrelation was established following variance Moran’s I and covariance Gary’s C index. The selection of the kriging empirical model (e.g. spherical, gaussian, or exponential) was based on the best fit with the spatial autocorrelation trend among the TE dataset (Table 3). Before pursuing any kriging interpolations, the empirical models and semi-variogram parameters (Bolstad, 2016) for every TE kriging prediction were selected by cross-validation to minimize the residual errors, thereby giving the most accurate spatial predictions for our analysis (Table 3). All simple kriging interpolations were performed using the Geostatistical Wizard tool from ESRI software, ArcGIS 10.6.1.

Table 3. Semi-variogram model and parameters for As, Cd, Cu and Pb simple kriging interpolation.

Semi-variogram model and parameters							*Cross-validation results		
Trace element	Model	Nugget	Sill	Range	Lag size	<i>n</i> Lag	SE	RMSE	RMSE. STD
As	Spherical	0.0774	1.408	44 937 m	5617 m	12	0.1332	0.1017	0.8645
Cd	Gaussian	0.1715	1.852	44 696 m	5587 m	12	0.0609	0.0676	1.2835
Cu	Spherical	0	1.253	39 927 m	4990 m	12	3.6372	3.7439	0.7836
Pb	Exponential	0	1.325	32 906 m	4113 m	12	1.8778	2.4535	2.4738

*Standard error (SE), Root-Mean-Square-Error (RMSE), and Root-Mean-Square-Error Standardized (RMSE.STD).

To understand the distribution of TE among bog ecosystem compartment (vegetation species, plant components, peat, and pore water) we performed ANOVA’s posthoc Tukey HSD test (95 % family-wise confidence level). Tukey tests were applied to distinguish bog compartments between sites, between peat horizons, and between plant components. We weighted TE concentration average (\bar{X}_w) per plant species based on the biomass proportion for each species (% roots, % shoots, and % leaves) found in the scientific literature. The biomass proportion of each plant component is given for every species in Table S2 of the Supplement Information document.

2.5. Results

2.5.1. Environmental controls on TE concentrations in *Sphagnum*

The broad spectrum of TE concentrations in *S. fuscum* samples, along with low mean values overall, suggest that a small number of sites present a high concentration of TEs. As the site distance from the smelter ranges from 7 to 46 km (mean = 27 ± 9), TE concentrations in *S. fuscum* varied consequently, between 10-fold for As, 13-fold for Cd and Cu, and 20-fold for Pb (Table 4), suggesting a distance trend among TE concentrations.

Table 4. Trace element concentrations ($\mu\text{g g}^{-1}$) in the top layer (0 to 3 cm depth from the surface) of *S. fuscum* collected in 54 peat bogs. [SD = standard deviation]. DL = ICP-MS detection limit of the method in $\mu\text{g g}^{-1}$.

Trace element	<i>S. fuscum</i> (0-3 cm)			DL
	Mean [\pm SD]	Median	Range	
As	0.37 [0.21]	0.32	0.10 - 0.89	0.0104
Cd	0.18 [0.12]	0.15	0.04 - 0.55	0.0043
Cu	11.74 [7.64]	9.60	2.84 - 38.65	0.0010
Pb	3.22 [2.93]	2.21	0.71 - 14.12	0.0001

The RDA analysis of TE content in *S. fuscum* (Figure 8) shows that 72.04 % of the overall TE variation is explained by the environmental variables ($P < 0.001$) (Table 2), of which 95.79 % is driven by the site distance from the smelter ($P < 0.001$) and 2.67 % by the site orientation from the smelter ($P = 0.7$). As a result, TE variations in *S. fuscum* are negatively correlated ($P < 0.0001$) to the distance from the smelter (As: $r = -0.84$, Cd: $r = -0.77$, Cu: $r = -0.81$, Pb: $r = -0.49$), and is independent of the orientation with respect to the smelter, the pore water pH, the sphagnum C-N-P content, the sphagnum density, the site's forest cover density, and the site's water table depth

(Figure 8). There is a slight but significant negative correlation between Ti and distance from smelter ($r = -0.31, P = 0.03$).

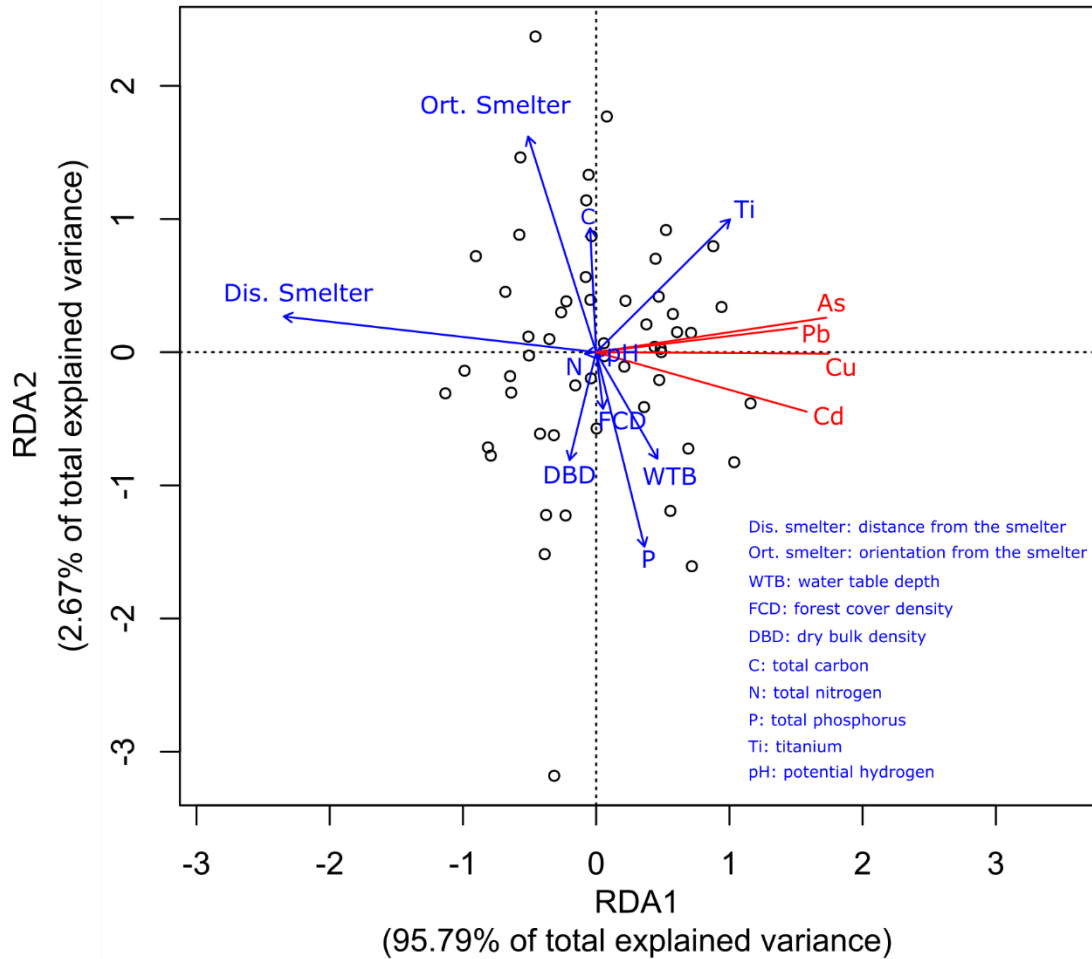


Figure 8. Scale two redundancy analysis (RDA) showing the influence of environmental variables (blue) on TE concentrations in *S. fuscum* top layer (red) in 54 bogs (empty bullet).

2.5.2. Spatial structure of TE concentrations in *Sphagnum*

We spatially modeled the TE content in peat bogs *S. fuscum* to assess the TE regional deposition (Figure 9). In accordance with RDA results, TE concentrations spatially decrease with distance from the smelter. The highest As, Cd, and Cu values are located 10 km away from the smelter and are noticeable up to 25 km. Except for Pb, all TEs in our study reach their lowest and maximum concentrations in the furthest and closest areas from the smelter, respectively. The highest TE concentrations are found with Cu ($40 \mu\text{g g}^{-1}$) located a few km north-eastwards from the smelter, and decrease to low levels, around $3 \mu\text{g g}^{-1}$ in areas located 45 km away from it. Following prevailing winds, As, Cu and Pb concentration patterns are mainly directed south-eastwards (100°), whereas Cd points mostly north-eastwards (40°). Lead concentration patterns are not as influenced by the distance from the smelter as the other TEs. Its highest concentration value ($14 \mu\text{g g}^{-1}$) is rather detected in a nested area located 17 km eastwards from the smelter, along the principal regional road axis in the vicinity of the regional airport, and in a forested area located 40 km north-eastwards from the smelter. Standard errors map for each TE kriging prediction is given in Figure S1 of the Supplement Information. Standard errors are generally low but are strongly variable at sites located close to the smelter since few intact bogs remain in this area to be incorporated into the spatial analysis.

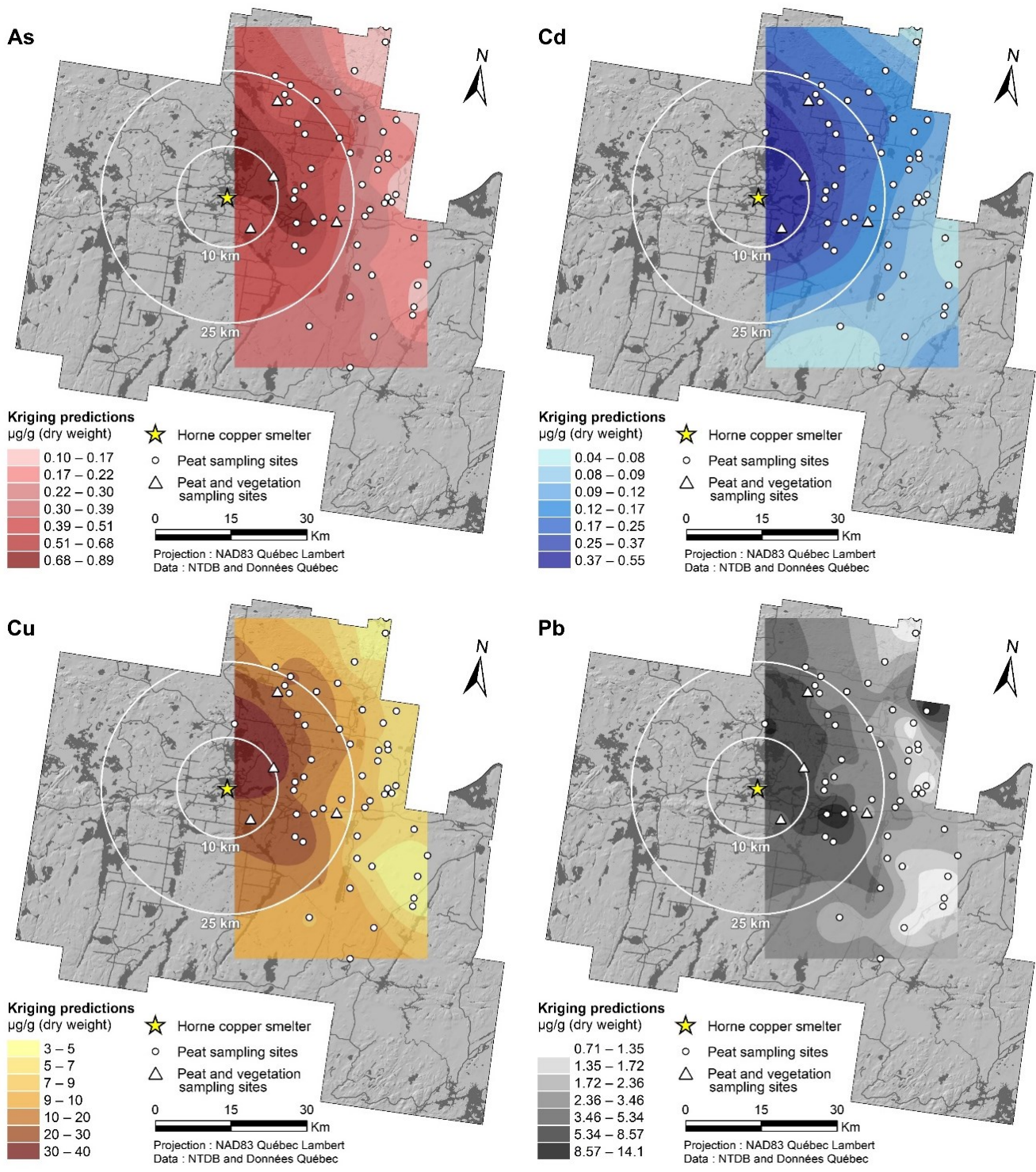


Figure 9. Prediction maps of As, Cd, Cu, and Pb concentration in the surface layer (0-3 cm) of *S. fuscum* based on simple kriging interpolation. Concentration levels are classified into seven geometric intervals.

2.5.3. Trace element distribution in vegetation components

The four plant species under study are characterized by contrasting TE concentrations. The highest values, weighted to the biomass proportion of each species components, are constantly found in *C. calyculata* ranging between sites, from 0.2 to 8.5 $\mu\text{g g}^{-1}$ for As ($\bar{X}_w = 2.8 \pm 2.9$), 0.3 to 5 $\mu\text{g g}^{-1}$ for Cd ($\bar{X}_w = 2.0 \pm 1.8$), 5 to 114 $\mu\text{g g}^{-1}$ for Cu ($\bar{X}_w = 36 \pm 39$), and 2.23 to 142 $\mu\text{g g}^{-1}$ for Pb ($\bar{X}_w = 39 \pm 46$). Overall, the lowest concentrations are found in *A. incana* ranging across sites from 0.1 to 1.4 $\mu\text{g g}^{-1}$ for As ($\bar{X}_w = 0.5 \pm 0.4$), 0.1 to 1.1 $\mu\text{g g}^{-1}$ for Cd ($\bar{X}_w = 0.5 \pm 0.3$), 6 to 19 $\mu\text{g g}^{-1}$ for Cu ($\bar{X}_w = 15 \pm 4.2$), and 1.9 to 17 $\mu\text{g g}^{-1}$ for Pb ($\bar{X}_w = 8.1 \pm 4.7$). In *P. mariana*, As and Cd concentration are lower and less variable, varying by eight-fold and six-fold respectively within individuals, whereas for Cu and Pb, values reach higher concentrations (69 and 112 $\mu\text{g g}^{-1}$) and vary 15-fold and 23-fold respectively. As for *R. groenlandicum*, TE concentrations and variations across sites are intermediate, presenting the second-highest weighted average of As ($\bar{X}_w = 1.4 \pm 1.5$) and Cd ($\bar{X}_w = 1.7 \pm 1$) and the second-lowest weighted average of Cu ($\bar{X}_w = 23 \pm 16.5$) and Pb ($\bar{X}_w = 26 \pm 23$).

Our results suggest that weighted average TE concentrations in vegetation depends on site geographic location relative to the smelter (Figure 10). For instance, *C. calyculata* reaches its highest and lowest weighted average of As (6.5 and 0.4 $\mu\text{g g}^{-1}$), Cd (4.8 and 0.5 $\mu\text{g g}^{-1}$), Cu (97 and 6.2 $\mu\text{g g}^{-1}$), and Pb (109 and 3.6 $\mu\text{g g}^{-1}$) in the 10 km and 25 km eastwards sites, respectively. Similar patterns are also perceptible in species on north-eastwards sites, indicating dependence of TE concentrations on the site distance from the smelter, with a lower dependence on the orientation, as it was seen in the RDA results based on *S. fuscum* TE concentration (Figure 8).

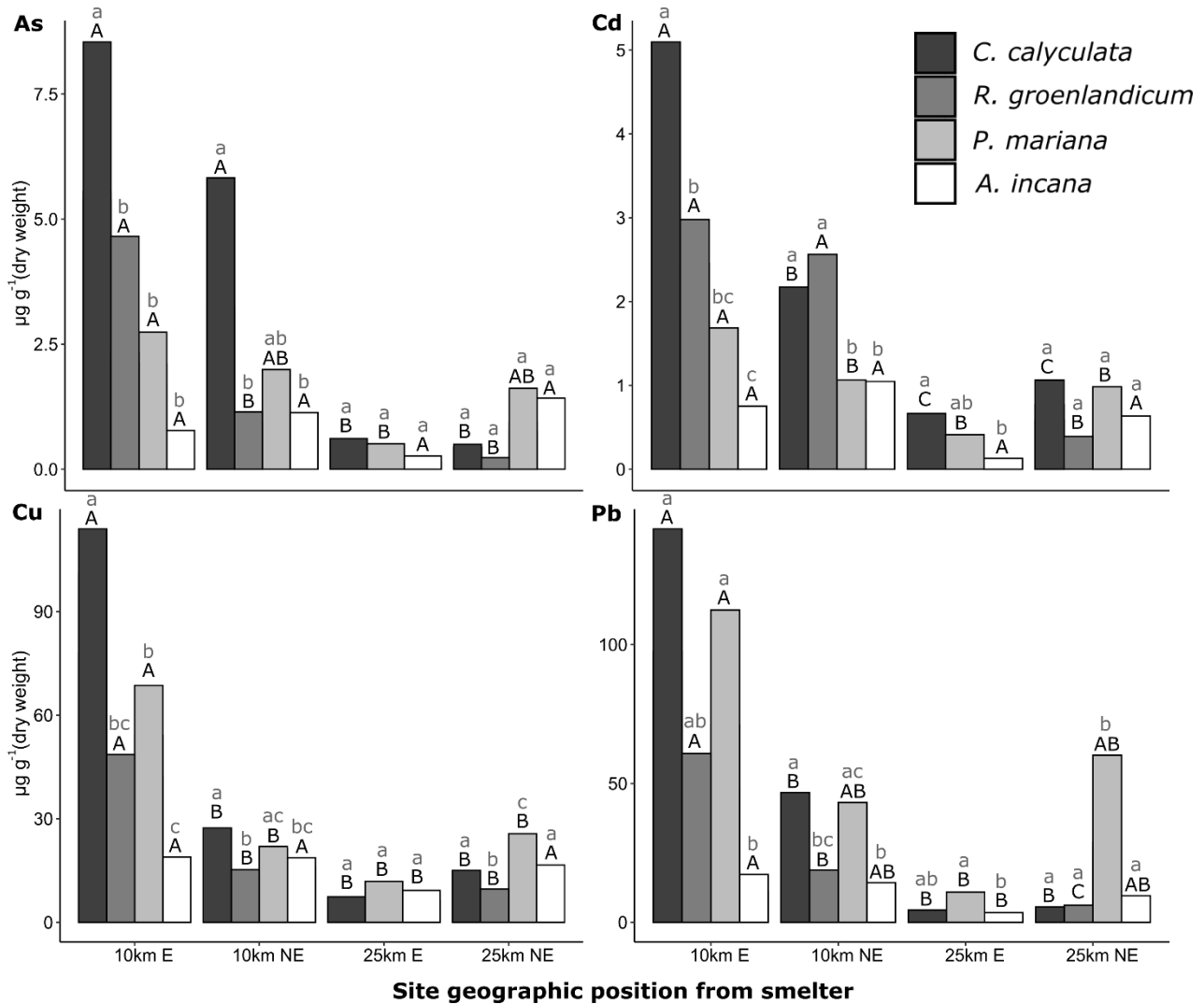


Figure 10. Weighted average concentrations of As, Cd, Cu, and Pb (mean of fine roots, shoots, and leaves weighted as a function of biomass, in $\mu\text{g g}^{-1}$) in four bog plant species located respectively at 10 (east and north-east) and 25 km (east and north-east) from the Home smelter. Letters indicate ANOVA's post-hoc Tukey HSD test (95 % family-wise confidence level) between different plant species at a given site (grey lower-case) and for a given species across sites (black upper-case) respectively. *R. groenlandicum* individuals were not available on the 25 km east site.

Furthermore, the concentrations of TEs vary between plant components (roots, shoots, and leaves) (Figure 11). For most TEs in most plant species, maximum and minimum concentration ranges are found in fine roots and leaves, respectively. For both Cd and Pb, the concentrations follow a root > shoot > leave concentration pattern (Figure 11). The partitioning of TE in plant components are averagely consistent across species. For As, Cd, Cu, and Pb, roots account for 89 %, 88 %, 59 %, and 91 % of total concentration, whereas leaves account for 6 %, 3 %, 14 %, and 2 %. For Cu, distribution between plant components is not as distinct as the other elements,

specifically in *A. incana* and *P. mariana* where levels in roots, shoots, and leaves share similar average concentration. Yet, for the other bog shrubs, Cu concentrations follow the same root > shoot > leaf pattern as seen previously with Cd and Pb. For As, concentrations are twice as much on average in leaves than in shoots, except for *C. calyculata*, but overall, roots remain the vegetal component with maximum concentration in species.

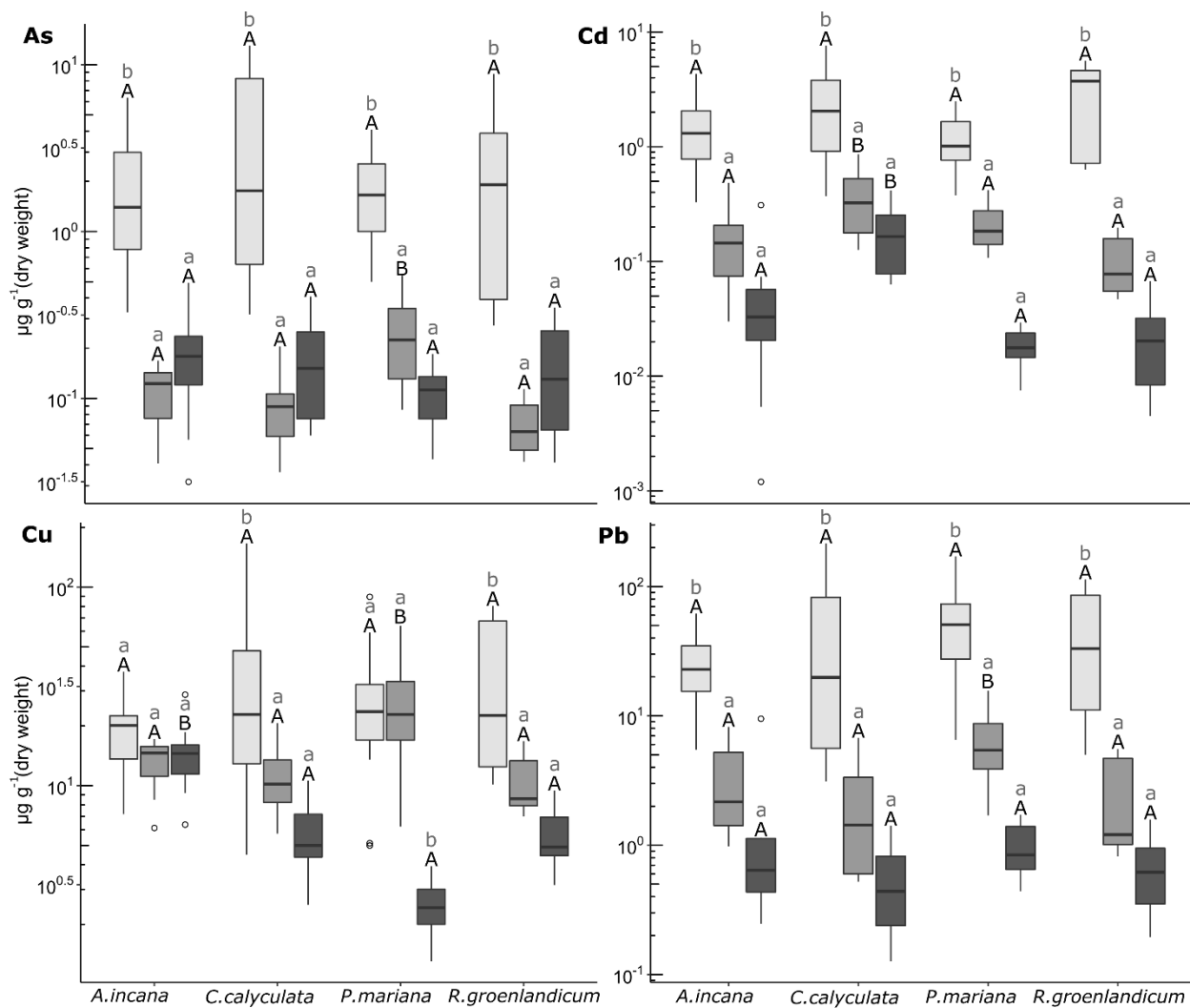


Figure 11. Box-and-whisker plots of As, Cd, Cu, and Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$) concentrations in plant components (roots, shoots, and leaves, from left to right) for the four plant species studied. Letters indicate ANOVA's post-hoc Tukey HSD test (95 % family-wise confidence level) between plant components for a given specie (grey lower-case) and for a given component across all species (black upper-case) respectively. Note that the vertical axis is logarithmic.

2.5.4. Trace element concentration in surface peat and in pore water

Average TE concentrations for each horizon increases with depth, except for Pb where the 5-15 cm horizon presents higher values than the 15-30 cm horizon in sites closer to the smelter. In general, TE concentrations in peat are highest in deepest horizons, between 15 and 30 cm depth (Figure 12), reaching a maximum of 36, 26, 1107, and 508 $\mu\text{g g}^{-1}$ for As, Cd, Cu, and Pb.

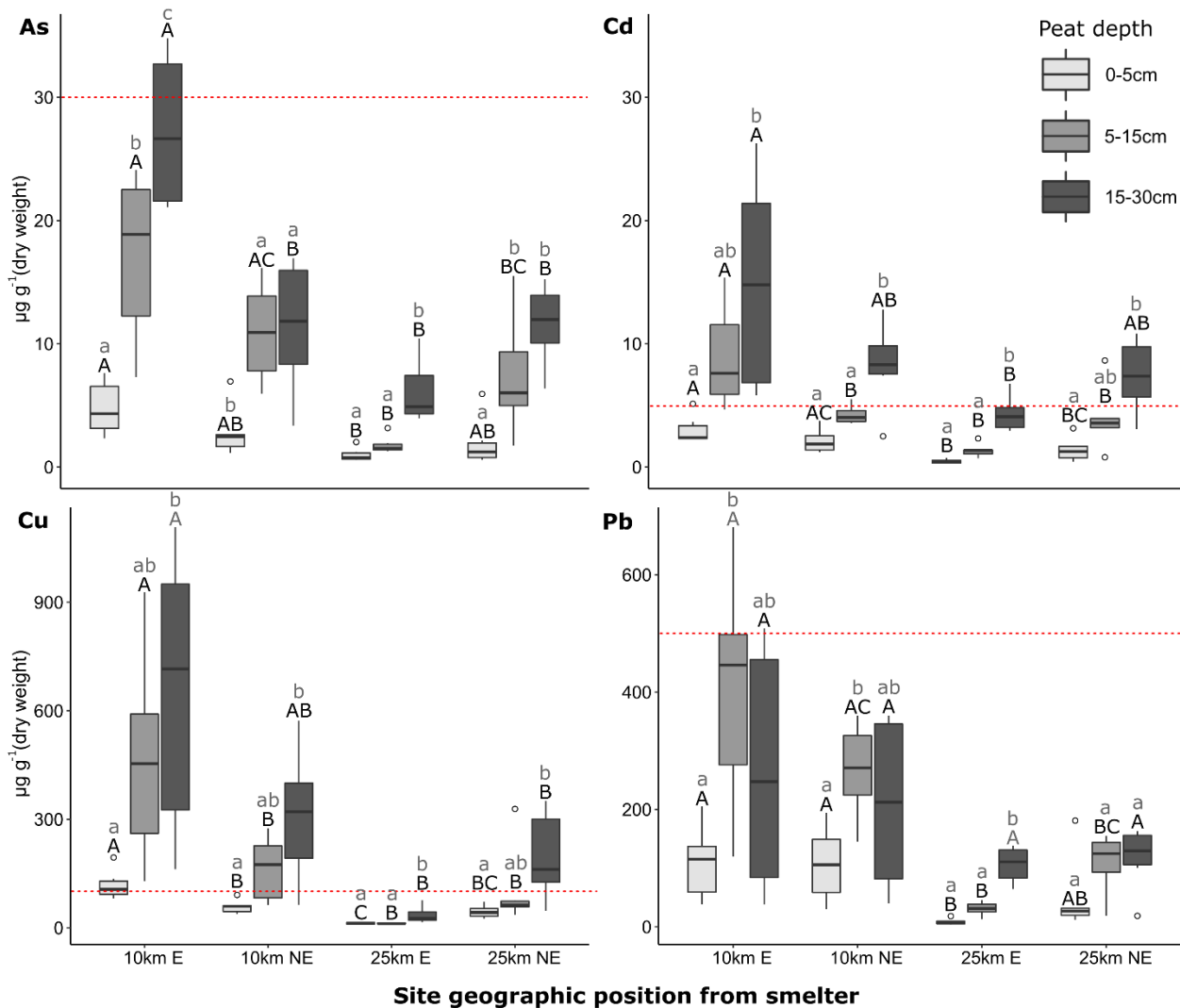


Figure 12. Box-and-whisker plots of As, Cd, Cu, and Pb concentration ($\mu\text{g g}^{-1}$) in peat soil horizons (0-5 cm, 5-15 cm, and 15-30 cm, from left to right) located respectively at 10 (east and north-east) and 25 km (east and north-east) from the Home smelter. Letters indicate ANOVA's post-hoc Tukey HSD test (95 % family-wise confidence level) between horizons for a given site (grey lower-case) and for a given horizon across all sites (black upper-case) respectively. Red dotted line indicates the Quebec governmental physicochemical properties threshold for ecosystemic life in soil (B criterion) where residential and institutional soils must be rehabilitated (Beaulieu, 2019).

Trace element concentrations for every peat horizon follow the same geographic pattern identified earlier where As, Cd, Cu, and Pb contents are higher in sites closer to the smelter, mostly eastwards. In terms of contamination, Cd and Cu concentrations in deepest peat horizons for every site exceed Quebec governmental threshold for ecosystemic life in soil (B criterion), whereas for As and Pb, only horizon 15-30 cm and 5-15 cm in the 10 km east exceed this threshold.

Spatial trends of TE contamination in pore water are clear and higher in sites close to the smelter (Figure 13), reflecting similar patterns as those observed for soil and vegetation. The site located 10 km eastwards from the smelter presents the highest average concentrations of As ($50 \pm 27 \mu\text{g L}^{-1}$), Cd ($12 \pm 7 \mu\text{g L}^{-1}$), Cu ($200 \pm 57 \mu\text{g L}^{-1}$), and Pb ($145 \pm 54 \mu\text{g L}^{-1}$), which is 6-, 13-, 27- and 37-times more, respectively, than sites located 25 km away from the smelter. Cadmium, Cu, and Pb content in pore water exceed, in all sites, EPA's acute toxicity criterion (CMC) for aquatic life preservation. Arsenic concentration is well below EPA CMC ($340 \mu\text{g As L}^{-1}$), but concentration largely exceeds the WHO $10 \mu\text{g As L}^{-1}$ threshold for drinking water.

2.6. Discussion

2.6.1. Trace element contamination as a function of geographic location

The TE levels found in bogs that we studied are negatively correlated with the distance from the smelter (Figure 8), suggesting that the smelter is the main source of TE contamination in the region. Environmental variables such as pore water pH or nutrient (C-N-P) content are not related to the distance from the smelter indicating that bogs can be considered uniform throughout the study region and that the main parameter influencing our measured TE concentrations is indeed the presence of the smelter. The absence of correlation between pH and the distance from the smelter also confirms that the TE in our samples is not linked to solubilization in an acidic media (Carrillo-González et al., 2006) and reflect atmospheric direct fallout on the surface of peat.

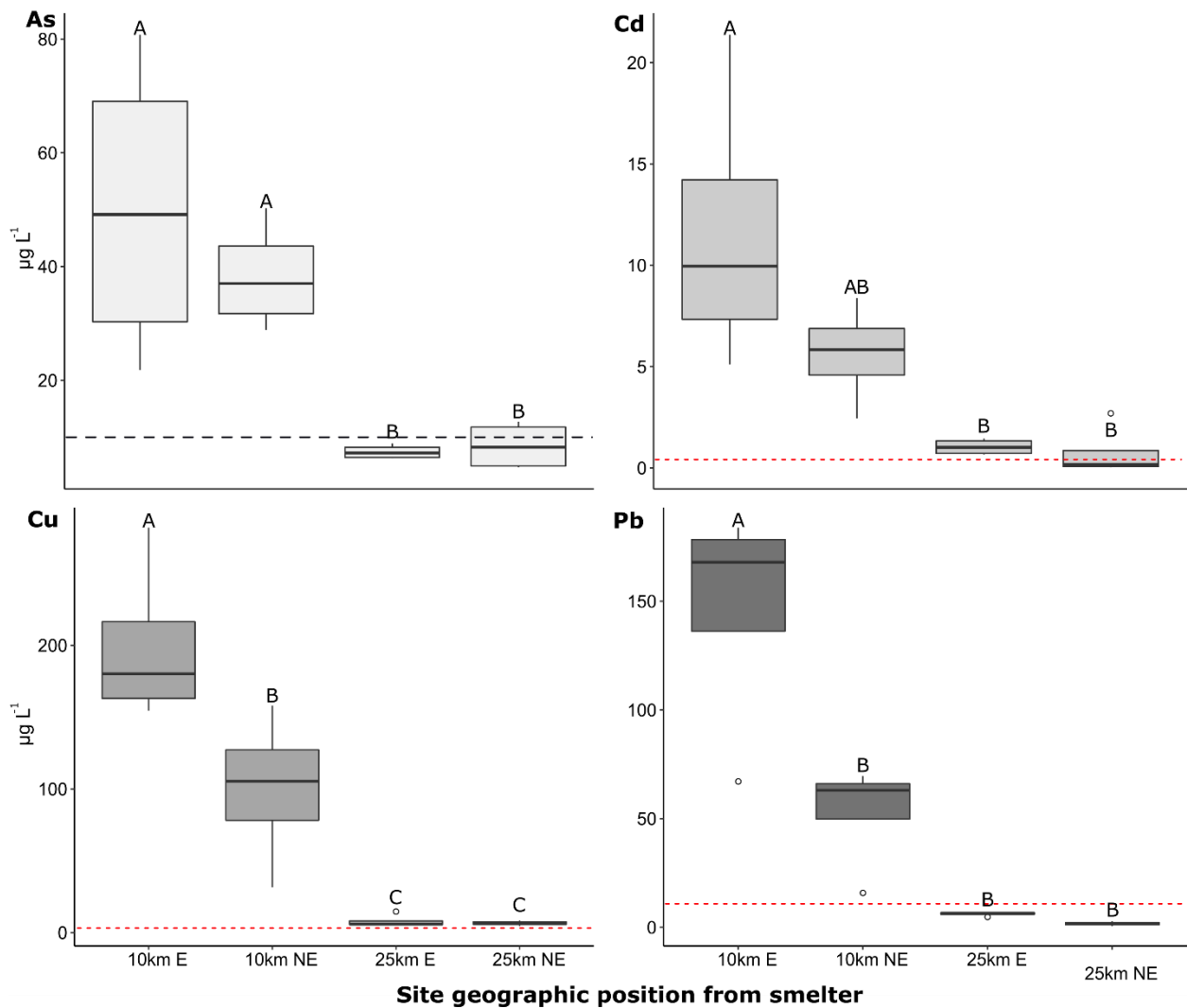


Figure 13. Box-and-whisker plot of As, Cd, Cu, and Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$) concentration in 0.45 μm filtered pore water located at 10 (east and north-east) and 25 km (east and north-east) from the Horne smelter. Letters indicate ANOVA's posthoc Tukey HSD test (95 % family-wise confidence level) on water concentrations across sites. Red dotted line indicates EPA acute toxicity freshwater criterion for aquatic life (CMC) at a water hardness equivalent to 20 $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ (US EPA, 2015). For As only, black wider dotted line indicates WHO drinking water threshold (WHO, 2017). Criterion values: 10 $\mu\text{g As L}^{-1}$, 0.42 $\mu\text{g Cd L}^{-1}$, 3.1 $\mu\text{g Cu L}^{-1}$, 11 $\mu\text{g Pb L}^{-1}$.

Our results are in line with the TE concentrations found in 82 samples of snow in a radius of 50 km around the Horne smelter by Telmer et al. (2004), where As, Cd, Cu, and Pb concentrations decreased rapidly with increasing distance in all directions from the smelter. In the

same study region, Zdanowicz et al. (2006) showed that Cu and Pb concentrations in the air and the snow were higher in areas less than 25 km from the smelter to those observed 50 km away from the smelter. This pattern has been observed elsewhere, such as in the moss and soils of the European arctic (Reimann et al., 1997; 2001), where TE concentrations decreased with distance from Cu-Ni smelters up to 150 km, and Finnish bogs exposed to contrasting smelter depositions (Nieminen et al., 2002).

Although the smelter chimney stacks are the main point source of airborne TEs in the Rouyn-Noranda area, other local sources, such as active or abandoned gold mines and industrial fossil fuel combustion, can play an additional role in TE spatial patterns. For instance, high Pb concentrations are observed in an area located just beside the regional airport, 18 km away from the smelter (Figure 9). Aircraft fuel is still a major source of Pb (Hu et al., 2009; Carr et al., 2011) and its combustion could explain higher Pb concentrations in the surrounding peat bogs. In addition, there are currently three active gold mines in the Rouyn-Noranda area, one 7 km northwest from the Horne smelter and two 50 km east from the smelter, outside our research area. Several dozens of abandoned gold mining sites are also found around the city of Rouyn-Noranda and along the Cadillac fault (MERN, 2020). Dust derived from ore extraction or untreated tailing could potentially result in additional atmospheric inputs of fine As, Cd, and Pb particles in bogs and, along with the smelter emission, likely influence the local TE spatial distribution in the surrounding area (Corriveau et al., 2011; Csavina et al., 2011). However, these additional contributions seem proportionally low compared with the smelter emission, as the pattern observed in our prediction maps (Figure 9) seems to strongly reflect the smelter signal. In production for almost a century, the Horne smelter remains the dominating point source of atmospheric TE depositions across the Rouyn-Noranda landscape.

Based on the concentrations analysed in *S. fuscum* in 2020, the ratio of TE concentrations between areas close and far away from the Horne smelter is, in this study, 10 for As, 13 for Cd and Cu, and 20 for Pb. These magnitudes are like the ones found by Glooschenko et al. (1986) who measured concentrations ratios in 1982 between sites located close to the Horne smelter and sites located up to 70 km away from the smelter of 14 for Cu and 19 for Pb. This is further supported by Kettles and Bonham-Carter's (2002) work on the dispersal of TE in peat bogs hummock in 1997, where Cu and Pb ratios, between sites located 7 and 92 km from the Horne smelter are, respectively, 13- and 15-fold. Thus, our results support the assumption that the environmental TE contamination located around the Horne smelter is constant since the last 40 years, and while atmospheric TE can travel over hundreds of kilometers in the atmosphere (Telmer et al., 2004), the critical contamination from the Horne smelter seems to be rather local and falls within a short range.

Our approach uses TE concentration in *Sphagnum* tissues as an indicator of atmospheric deposition. However, we did not directly measure TE deposition across our sites. Berg and Steinnes (1997) compared the concentration of 48 elements in *Hyloconium splendens* and *Pleurozium schreberi* with measured wet deposition across Norway. The TE content they measured in the mosses was positively correlated to wet deposition, with very strong correlations, especially for Pb, Ti, As, and Cd. Kempter et al. (2017) compared As, Cd, Cu, and Pb concentration in *Sphagnum* sp. from German peat bogs to measured deposition from European air pollutant monitoring data (EMEP and MAPESI) and showed that they are as well in the same range. Most likely, our predictions, based on *S. fuscum*, are representative of the smelter atmospheric deposition in Rouyn-Noranda, but need further comparisons with direct measurements to assess its predictive precision.

2.6.2. Factors influencing TE spatial distributions in bogs

Although the distance from the smelter is the main factor influencing depositions across our sites, other factors regulate the distribution of TE in the environment and may result in irregularities in the spatial patterns that we observed. Among these factors are, atmospheric flow conditions, size of smelting particles, smelter emission characteristics (frequency, quantity, and stack height), sampling design (site count, location, and coverage), and kriging interpolation design.

The atmospheric transport of TE particles is governed by the low-atmosphere boundary layer state (Oke, 1987). The stability of the boundary layer, herein the air temperature stratification, impacts air convection and therefore will influence air direction and turbulence in the lower atmosphere. Temperature inversions due to cooling, warming, or advection will limit diffusion (dilution) and keep TE particles to the ground, whereas strong instability conditions will stimulate particle propagation. As a result of the atmosphere state, different plume patterns may occur enabling different transport and distance patterns of particles. Wind speed, direction, and turbulence will further impact smelter plumes. According to the size of eddies wind, relative to the plume size, smaller eddies will rapidly diffuse the plume, whereas the bigger ones will transport TE particles. For the same smelter input, greater wind speed will stimulate greater instability and will diffuse particles whereas lower wind speed will concentrate TE in an air column. Moreover, the wind direction indicates the course of particle transport, but due to constant variation in the orientation, tends to radially diffuse plumes, between 30 and 45 degrees centered on the prevailing mean wind direction, as it is well observed with Cd spatial distribution in Rouyn-Noranda (Figure 9). The worst TE contamination scenario appears when the atmosphere is completely stable, windless, and an atmospheric inversion occurs pressing down particles in the surrounding area.

In Rouyn-Noranda, Wong et al. (2006) characterized *in situ* plume emission from the Horne smelter and found out that the majority of As, Cu, and Pb particles measured less than 2 μm . Based on Wong et al.'s (2006) TE size distribution and meteorological data, Daggupaty et al. (2006) modeled transport and dry-wet deposition of the Horne smelter TE particles in summer and winter. They estimated that 90 % of fine particles (0.25 μm) travel beyond 100 km from the smelter, whereas 50 % of large particles (20 μm) were deposited within the 100 km smelter zone. Since particle size influences residence time and transport range, it is most likely that high TE concentrations that we have observed in the 25 km radius from the smelter are probably derived from larger particles that settled down rapidly after release from the smelter. Particles involved in long range contamination is more related to fine aerosol depositions that are governed by precipitation regime (Oke, 1987). These fine particles may as well act as hygroscopic nuclei enabling cloud condensation, thus stimulating wet precipitation washing out all aerosol to the ground (Rosenfeld et al., 2008).

In the case of smelter contamination, the individual plume and stack characteristics must be considered, along with atmospheric parameters and grain-size particles (Shao, 2008), to understand the spatial pattern determining TE depositions (Savard et al., 2006b). The plume propagation will be influenced by the stack's height and diameter, emission velocity, and emission temperature. Hanna et al. (1982) and Oke (1987) demonstrated how a stack's effective height (stack height + plume rise) influences particle transport as well as how emission velocity and high temperature favored buoyancy pressurizing plume advection. Increasing the stack height will decrease the immediate surrounding ground level deposition of TE, and eject particles further away (Hanna et al., 1982; Stockie, 2011), which may result in a positive asymmetric spatial distribution from the point metal source. For example, in Sudbury, SO_2 emitted from the Inco super stack (381 m in height) is higher in areas 20-30 km away than close to the smelter (Gundermann and

Hutchinson, 1995). Vegetation response to Cu exposition in the vicinity of the Inco super stack follow this pattern as well (Gawel et al., 2001). Thus, the spatial contamination range of TE deposition in Rouyn-Noranda is likely influenced by the Horne smelter's stacks height (161 and 130 m). The peak TE concentrations, observed in our sites located circa 10 km from the smelter (Figure 9), potentially represents the mode value in a skewed spatial distribution. This assumption needs to be validated through a continued transect analysis from the smelter complex up to 10 km and then be added to previous data. However, our capacity to precisely map the distribution of TE in this critical zone was limited by the scarce bog presence, as the area up to 10 km from the smelter is essentially urbanized.

The maps of TE concentration that we produced are also influenced by the parameters selected used for the kriging interpolation. The selection of the empirical model (exponential, spherical, and gaussian) fitted to the TE data will induce different spatial autocorrelation patterns (Figure 9). In the case of Pb, the spatial distribution is based on the exponential model, resulting in higher variations close to our sites and contrasting levels between sites further away from each other. Often used in ecological context, the spherical model used for As and Cu interpolations, increased progressively the variation of these TE, resulting in gradual fluctuations across the prediction area. For the gaussian model used with Cd, the difference between high and low distance intervals was minimized, inducing a smooth and radial variation over the region. Therefore, the empirical model will influence the spatial distribution result and its selection ought to minimize the prediction errors to reflect most efficiently the phenomenon studied, as was highlighted by Todini et al. (2001) work on the estimation of yearly average precipitation by different kriging approaches in the Veneto region of Italy.

2.6.3. Post-depositional TE redistribution in a bog ecosystem

The concentrations of As, Cd, Cu, and Pb in different components of the bogs (pore water, peat, and vegetation) follow the same spatial patterns as with *S. fuscum*, with higher concentrations close to the smelter, towards the east. As TE depositions are higher close to the smelter, accumulation onto the peat surface is higher, resulting potentially in more leaching and solubilization of TE to pore water. The distribution of TE among vegetation, soil, and pore water is essentially localized around the root-soil-water interface. Except for Cu, TEs seem to accumulate mostly in the 15-30 cm peat horizon and locally circulate between this horizon, plant roots, and pore water. High concentrations of TE in plants tissue, especially in the roots, may reflect important exposure from high TE concentrations in the 15-30 cm horizon, and in pore water located at the same depth.

The pore water TE concentrations in sites located 10 km from the smelter is significantly higher than in sites 25 km away (Figure 13) and may reflect higher TE inputs and higher leaching from peat to pore water, as the water table fluctuate over the seasons (Rausch et al., 2005). A low water table stimulate the oxidation of the reduced S in peat, decreasing the pH and releasing metals from organic compounds (Tipping et al., 2003). These metals are then solubilized to pore water in waterlogged conditions. Leaching from the peat solid is limited as long the peat is fully waterlogged. Thus, the fluctuation of the water table depth, inducing a short-term pH decrease, stimulates TE leaching from peat to pore water, increasing TE concentration in water, as was shown by Smieja-Król and Bauerek (2015) in contaminated Polish peat bogs.

The plants growing in Rouyn-Noranda bogs are exposed twice to TEs: through their root uptake in contaminated peat, and by direct atmospheric deposition on their aboveground tissues. Our results suggest that TE accumulates mostly in the root compartment, suggesting limited translocation to aboveground biomass. Arsenic, Cd, and Pb have no known essential functions for

plants, are deleterious for enzymatic metabolism, and stimulate oxidative stresses in plant cells (Mithöfer et al., 2004; Tchounwou et al., 2012). Therefore, high accumulation of TE in roots could be understood as a way plants tolerate and filter TEs by limiting vertical translocation and minimizing potential harm to their aboveground tissues. In Sudbury, Barrett and Watmough (2015) found that Cu concentration was highest in the roots of *C. calyculata* and decreased in aboveground tissues. Similar patterns were observed in spruces near a Cu smelter in Serbia by Serbula et al. (2014) and in *A. incana* growing on Cu contaminated soils from smelter emissions, where concentrations of Cu, Cd, and Pb were two to 200 times higher in roots compared to shoots and leaves (Lorenc-Plucińska et al., 2013).

Some TEs may be highly mobile and accumulate in plant aboveground components. For example, in a phytoremediation trial on a Canadian military landfill, Courchesne et al. (2017) found out that 92, 94, 75, and 34 % of total Cd, Zn, Cu, and Pb was located in the shoots and leaves of *Salix* sp. biomass. However, plants generally sequester TEs in their roots. Following ionic absorption of TE from the soil solution by diffusion through the epidermis apoplast, roots immobilize nonessential metal cations by binding them to anionic sites in the endodermis cell wall (Krzyszowska, 2011). The cell wall plays a major role in the storage of TEs, and as a result, most of the cationic TEs are stocked in the roots and are found in smaller concentrations in the shoots and in the leaves (Kahle, 1993). However, for Cu, the pathway is different. Since this element is an essential micronutrient for plant functions, such as photosynthesis, respiration, and water exchange (Kabata-Pendias, 2010), translocation of Cu to aboveground biomass is expected, as we showed in the leaves and shoots of *P. mariana* and *A. incana* (Figure 11).

This aboveground translocation could lead to a vertical elemental uplift in the soil by plant assimilation, as described by Jobbágy and Jackson (2004), and explain the high concentration of Cu that we observed in shallower peat. Cadmium can also translocate to aboveground components,

as its atomic characteristic is similar to the essential micronutrient Ca, allowing Cd to travel through Ca assimilation pathways (Perfus-Barbeoch, 2002). Vertical plant translocations could partially explain the high concentration of TEs in shallower peat horizons (5-15 cm), in comparison with the 15-30 cm horizon. Especially for the 10 km east site (Figure 12).

Relative to the organic matter concentration in the top peat surface, important concentration of TEs in deeper peat horizons may be the result of post-depositional peat mineralization (Biester et al., 2012). As a result, the concentration of organic matter decreases with depth (Clymo, 1984), and so its ratio with TE, misleadingly enhancing TE concentrations in deeper peat horizons. However, in our results, this mineralization signal has potentially a limited effect on TE concentration changes with depth in the contaminated peat profiles of Rouyn-Noranda. Kettles and Bonham-Carter (2002) showed that the variation of TE across peat profiles in Rouyn-Noranda mainly reflects the variation of the smelter emissions since 1927. They estimated that the peak accumulation of Cu in peat hummocks (around 50 cm depth) is linked with the smelter opening, whereas Cu accumulation between 25 and 30 cm depth is linked with depositions from the late 1980 to 2000, although these gross estimates were based on average vertical accumulation rates of peat accumulation measured elsewhere (Wallén and Malmer, 1995). In comparison, the highest TE levels in our deepest peat layer (15-30 cm) would reflect the influence of the smelter depositions from the late 20th-century (Glooschenko et al., 1986) and decrease in the 0-15 cm top layer may rather reflect the decrease in atmospheric emission over the last decades (Figure 6). However, these patterns would need to be confirmed through a detailed analysis of carefully dated peat profiles.

2.7. Conclusion

Assessed by 54 peat bogs, our study described the spatial distribution of As, Cd, Cu, and Pb up to 50 km downwind from a Cu smelter in the region of Rouyn-Noranda, Quebec, and the

distribution of these elements within bogs ecosystem compartments (surface peat, pore water, and vegetation). Results suggest that TEs are negatively correlated to the distance from the smelter and that most of the contamination is restricted within 25 km from the smelter. As a result, all bog ecosystem compartments present higher TE levels close to the smelter. Peat layers, at 15 to 30 cm deep, generally have higher TE concentrations than shallower peat and, together with high TE concentrations in pore water at the same depth, influence the plant root uptake. Our results show high concentration of TEs in roots and generally limited translocation from roots to aboveground tissues of common bog plant species. The remobilization of major TE concentration in peat bogs seem to be mainly localized within the root-soil-water interface, as all these components share the same microenvironment.

Since we did not measure direct deposition in bogs, the analysis of TE in measured wet and dry precipitations, along with the analysis of *Sphagnum* TE content in bogs, should be conducted to validate the potential of *Sphagnum* in assessing atmospheric smelter fallout. As comparisons are validated, *Sphagnum* TE content could be then integrated into smelter plume dispersal models to quantitatively indicate smelter TE depositions. We did not measure the impact that high TE concentrations in peat and pore water may have on ecosystem functions and production. However, considering the important ecosystem services provided by peatlands, including their role in C sequestration, the ecotoxicological effect of TEs on vegetation and microbial activity in bogs should be assessed in one of the most important C pool ecosystems of this planet.

Chapitre 3. Discussion générale

Cette étude a permis d'établir une relation claire entre la contamination en ET dans les bogs et leur proximité à une fonderie de Cu, principale source d'émission de ET dans la région d'étude. Puisque nous notre objectif ne consistait pas à mesurer de directement les dépôts atmosphériques, notre interprétation de la contamination environnementale repose essentiellement sur le contenu en ET retrouvé dans le bryophyte *S. fuscum*. Le nombre et la densité de sites échantillonnés par rapport à la superficie du territoire à couvrir nous a permis d'observer de façon un patron spatial explicite de contamination à Rouyn-Noranda.

Pour l'As, le Cd, le Cu, et dans une moindre mesure pour le Pb, les concentrations sont à leur maximum près de la fonderie Horne et diminuent significativement plus la distance par rapport à cette dernière augmente. L'analyse canonique de redondance (RDA) appuie cette observation en montrant, parmi toutes les variables environnementales à l'étude (Table 2), que la distance par rapport à la fonderie est la principale variable expliquant significativement les variations en As, Cd, Cu et Pb dans la sphaigne au sein des bogs. De plus, les concentrations des nutriments (C-N-P), ainsi que les concentrations en Ti, sont indépendantes et relativement uniforme entre les sites d'étude, indiquant que les patrons observés ne sont pas liés à une autre caractéristique des tourbières à l'étude qui serait colinéaire avec la distance par rapport à la fonderie. Sans pouvoir associer directement le contenu en ET dans les bogs avec les dépôts provenant des émissions de la fonderie, nous sommes confiants que les émissions de la fonderie expliquent majoritairement les patrons de contamination en ET observés dans la région de Rouyn-Noranda.

La zone de contamination critique identifiée par interpolation, là où les concentrations en ET sont minimalement dix fois plus élevées qu'ailleurs, se retrouve dans un rayon d'environ 25 km à l'est de la fonderie. Bien que la portée des particules provenant de la fonderie puisse aller

bien au-delà de 25 km, entre autres par le transport atmosphérique des fines particules ($< 2,5 \mu\text{m}$) (Oke, 1987), qui peuvent voyager plusieurs centaines de km (Wong et al., 2006), la contamination à proximité de la fonderie est plus conséquente. La hauteur des cheminées de la fonderie, la vitesse et la température de ses émissions, ainsi que la taille des particules émises, déterminent la distance à laquelle les particules voyageront (Oke, 1987). Si la taille des deux cheminées de 161 et 130 m, ainsi que la température chaude des émissions stimulent une advection verticale des particules, la contamination en périphérie de la zone de 25 km est probablement davantage dominée par les dépositions gravitationnelles et les précipitations humides des particules grossières ($> 10 - 20 \mu\text{m}$), comme souligné par les travaux de Wong et al. (2006). La contamination régionale au-delà de la zone de 25 km est probablement davantage le fruit des dépositions sèches ou dissoutes et des fines particules dans les précipitations.

Les concentrations d'ET observés au sein des composantes écosystémiques des bogs situés dans la zone de contamination de 25 km sont importantes. Dans les sols, les concentrations en As et Pb dépassent, dans quelques cas précis, les valeurs limites du critère B du Règlement sur la protection et la réhabilitation des terrains contaminés (RPRT), alors que pour le Cu et le Cd, certaines profondeurs de sols dépassent jusqu'à cinq fois ces valeurs limites. Pour ce qui est des concentrations en ET dans l'eau interstitielle de tourbe, celles-ci dépassent substantiellement le seuil pour la consommation d'eau établie par l'OMS pour l'As, ainsi que le critère de toxicité aiguë du Cd, Cu et Pb pour la protection de la vie aquatique établie par l'EPA.

La remobilisation post-dépositionnelle en As, Cd, Cu et Pb au sein des bogs est cependant faible, dans la mesure où ces éléments demeurent essentiellement sous terre, dans le sol ou les racines. Leur accumulation par les végétaux se concentre dans les racines et, à un moindre degré, dans les parties aériennes des plantes. Conséquemment, les éléments se retrouvent majoritairement à une profondeur entre 15 et 30 cm, là où l'on retrouve, à la fois, l'essentiel du réseau racinaire et

le plafond de la nappe phréatique. Les concentrations élevées observées dans la tourbe des bogs sont donc le résultat d'une exposition historique aux dépositions atmosphériques, provenant de la fonderie (Figure 1). Ceci se reflète dans les plantes, la tourbe et l'eau, où les plus grands niveaux en ET sont systématiquement observés dans les sites près de la fonderie, soit à 10 km de celle-ci, et renforcent les conclusions des analyses spatiales effectuées avec *S. fuscum* au travers de la région.

Il importe de rappeler que les patrons spatiaux d'ET modélisés proviennent d'un échantillonnage ponctuel de sphaigne de surface à l'est de la fonderie au cours des mois d'août 2019 et 2020 et représentent donc l'état de la contamination à ce moment précis et pour la portion étudiée du territoire entourant Rouyn-Noranda. Afin d'établir un portrait plus complet de l'étendue spatiale de la contamination en ET à Rouyn-Noranda, il serait avisé d'échantillonner *S. fuscum* ($n \sim 50$), dans les bogs situés à l'ouest de la fonderie. Si la dominance des vents souffle vers l'est, ceux-ci se diffusent également vers l'ouest (Figure 7) et la région occidentale à proximité de la fonderie est fort probablement impactée par les dépositions particulaires grossières de cette dernière. En conséquence, la variable d'orientation présenterait potentiellement une relation plus significative avec les concentrations en ET, que celle observée dans nos résultats (Figure 8). Puisque nos sites sont tous localisés sous la zone de vents dominants, les dépositions atmosphériques en ET touchent tous nos sites d'étude. L'effet de l'orientation par rapport à la fonderie dans notre étude devient donc difficilement discernable. L'échantillonnage à l'ouest permettrait de dresser un portrait spatial circulaire de la contamination autour de la fonderie et de valider les patrons spatiaux observés dans le secteur oriental de la région.

3.1. Retombées du projet de recherche

Le sujet de la contamination en ET, spécifiquement en As, est politiquement délicat à Rouyn-Noranda. D'une part, cette contamination vient directement des émissions de la fonderie et impacte la santé de la population locale depuis plusieurs années. D'autre part, la fonderie fut et est toujours un acteur économique important pour le développement régional de Rouyn-Noranda. Elle embauche directement et indirectement plus de 1400 emplois et verse en taxes municipales des millions de dollars pour la ville de Rouyn-Noranda (Aviso Conseil, 2019). En conséquence, la contamination en ET est devenue un enjeu d'actualité et de division au sein de la population de Rouyn-Noranda. À la suite de la publication du premier rapport sur l'imprégnation de l'As chez les jeunes enfants du quartier Notre-Dame en 2018 (Bilodeau, 2019), un regroupement de citoyen (comité ARET) s'est mobilisé pour faire pression sur la fonderie et les instances gouvernementales, afin que des mesures de réductions des émissions d'As soient mises en place. Le règlement sur l'assainissement de l'atmosphère (chapitre Q-2, r. 4.1) de la loi provincial sur qualité de l'environnement (L.Q. 2017, c. Q-2) (Éditeur Officiel du Québec, 2021) stipule que les émissions d'As ne doivent pas dépasser une valeur limite de plus de 3 ng m^{-3} . Alors que la fonderie ciblait une valeur moyenne annuelle inférieure à 100 ng m^{-3} dès 2021 (Fonderie Horne, 2019), celle-ci aurait abaissé en 2020 la concentration en As de ses émissions à 66 ng m^{-3} (Luneau, 2020). Ceci représente une nette amélioration considérant que les émissions de la fonderie étaient de 1000 ng m^{-3} en 2000 (Fonderie Horne, 2019), mais demeurent insuffisantes pour la population concernée, et bien supérieures aux limites réglementaires autorisées.

Le rapport de la santé publique avance que la contamination en As de la population du quartier Notre-Dame serait principalement le résultat d'une exposition aux émissions diffuses et fugitives de la fonderie (Bilodeau, 2019). Nos résultats montrent que la contamination est plus

importante à proximité de la fonderie, et donc l'exposition de la population de la ville de Rouyn-Noranda au ET est fort probablement le fruit d'une exposition conjointe des particules provenant des cheminées et celles des émissions fugitives de la fonderie. La mise en place de dispositifs de mesure directe et en continu des dépôts atmosphérique au travers de la ville de Rouyn-Noranda est nécessaire afin d'évaluer l'étendue de la contamination urbaine en ET à Rouyn-Noranda.

Les retombées de mes résultats de recherche sur la contamination des ET dans l'environnement de Rouyn-Noranda sont multiples. D'un point de vue politique, elles visent à donner aux parties prenantes des outils et une meilleure compréhension de la contamination environnementale à Rouyn-Noranda par la fonderie Horne. Dans un souci de prévention, d'aménagement ou d'exploitation du territoire, l'identification précise des zones fortement impactées par les dépôts atmosphériques en ET est primordiale, afin d'évaluer les niveaux de risques associés à l'exposition et la remobilisation de ces contaminants dans l'environnement. D'un point de vue scientifique, elles réitèrent la pertinence d'utiliser les sphaignes des tourbières comme marqueur de la contamination atmosphérique, et ouvrent également de nouvelles avenues de recherche sur la distribution spatiotemporelle des ET dans les sols, sur la capacité des sphaignes à refléter précisément le contenu des dépôts atmosphériques et sur le potentiel de la tourbe comme marqueur historique de la contamination atmosphérique. Parmi ces nouvelles questions de recherche, quelques-unes méritent une plus grande attention :

Dans quelle mesure les concentrations d'ET retrouvées dans *S. fuscum* représentent-elles exactement les précipitations atmosphériques ? Dès lors, il serait intéressant de reproduire un échantillonnage de *S. fuscum* dans les tourbières, tout en mesurant directement les dépôts atmosphériques sèches et humides au cours d'une saison de croissance avec des collecteurs de particules, décrits par Amodio et al. (2014). En comparant les résultats des collecteurs aux contenus

dans *S. fuscum*, il serait possible de tester (valider/invalidier) la précision des prédictions atmosphériques des ET par notre bioindicateur.

Quel est le degré d'enrichissement des ET dans les profils de tourbe par rapport au niveau de fond pré fonderie ? Vu la contamination relativement récente occasionnée par la fonderie, il serait pertinent de réaliser une chronologie détaillée de profils de tourbe avec l'isotope ^{210}Pb et de corrélérer les pics d'accumulation d'ET avec les données d'émissions de la fonderie. Nous serions ainsi en mesure de partitionner, au sein des profils datés, la concentration totale en ET en ses composantes naturelle et anthropique et de préciser le degré de contamination de la fonderie par l'entremise de facteurs d'enrichissement.

Comment reconstruire la distribution spatiotemporelle de la contamination en ET à Rouyn-Noranda depuis la formation de la fonderie? En datant plusieurs dizaines de profils de tourbe, il serait également possible de réitérer les interpolations spatiales par krigeage réalisées dans ce mémoire, mais cette fois-ci sur des niveaux de tourbe correspondant à des années différentes et ainsi reconstruire la distribution spatiotemporelle de la contamination en ET depuis la formation de la fonderie. Considérant que la datation des profils de tourbe comporte une marge d'erreur, les reconstructions spatiotemporelles à l'échelle annuelle seraient irréalistes, mais pourraient être réalisées à l'échelle de la décennie.

Quels sont les impacts des ET sur la productivité végétales des bogs ? Les résultats illustrent que le bog situé à 10 km à l'est de la fonderie présente les plus grandes concentrations d'As, de Cd, de Cu et de Pb, et ce, dans toutes les composantes de l'écosystème ombrotrophe. Des observations qualitatives sur le terrain ont, par ailleurs, permis de constater que la végétation de ce site semblait très stressée et que la couverture de sphaigne était très limitée. Dans ce contexte, il serait pertinent d'évaluer l'impact toxicologique des ET sur la productivité primaire des végétaux,

en relation avec les concentrations observées dans la tourbe et l'eau, afin de déterminer les impacts écosystémiques globaux d'une exposition aiguë et chronique aux ET.

Conclusion générale

La contamination environnementale en ET dans la région de Rouyn-Noranda est un enjeu régional important depuis la création de la fonderie Horne en 1927, et demeure toujours d'actualité. Considérant que les émissions outrepassent les frontières administratives de la ville, ce projet de recherche avait pour objectif général d'évaluer l'étendue de la contamination en ET dans l'environnement autour de Rouyn-Noranda, et ce jusqu'à 50 km de la fonderie. Bien que plusieurs études effectuées par la Commission géologique du Canada au début des années 2000 ont fait état de l'influence biogéochimique des dépositions atmosphériques provenant des émissions de la fonderie sur plusieurs écosystèmes de la région de Rouyn-Noranda, peu de recherches ont tenté de prédire les distributions spatiales des ET sur le territoire à partir de bogs, ni d'évaluer comment ces contaminants circulaient entre les composantes de cet écosystème après leur dépôt.

Ce mémoire a donc montré que les concentrations en As, Cd, Cu et de Pb sont négativement corrélées à la distance de la fonderie. Les concentrations sont très importantes jusqu'à une distance de 25 km de la fonderie et diminuent fortement plus la distance de cette dernière augmente. Parmi un ensemble de variables environnementales, la distance des sites par rapport à la fonderie s'est avérée être la variable expliquant le mieux la variation en ET entre tous les sites d'étude. C'est ainsi que les concentrations en ET observées dans les racines, tiges, et feuilles de quatre espèces végétales typiques des bogs, dans différentes couches de tourbe, ainsi que dans l'eau de tourbe, reflètent également ce patron géographique. De plus, dans les sols, l'accumulation en ET atteint un maximum à une profondeur entre 15 et 30 cm de la surface, reflétant fort probablement les apports

atmosphériques de la fonderie dans le dernier quart du 20^e siècle. En conséquence, les niveaux élevés d'ET au sein de la tourbe influencent les niveaux de concentration dans la nappe phréatique, située également entre 15 et 30 cm, et conjointement, exposent les racines à une absorption importante d'ET. Pour l'ensemble des espèces à l'étude, les concentrations en ET dans les racines étaient en moyenne 35 fois plus élevées dans les racines que dans les tiges et feuilles, révélant le fait que les ET absorbés par les végétaux sont essentiellement stockés dans les racines et qu'une faible remobilisation des ET vers les parties aériennes s'opèrent.

Considérant les grandes accumulations d'ET observées dans la tourbe et le fait que cette dernière a la capacité de retenir ces contaminants en les immobilisant par adsorption sur la matière organique, nous pouvons considérer les bogs, comme avancent Syrovetnik et al. (2007), comme étant des puits régionaux d'ET. Dans un contexte de perturbations anthropiques intensives (développement immobilier/urbain, exploitation de la tourbe à des fins horticoles, drainage pour agriculture) ou naturelles (feux de forêts et sécheresses) des tourbières, il est important de se questionner sur le devenir des ET stockés dans la tourbe et des impacts que ces éléments pourraient avoir sur l'environnement si les tourbières étaient détruites. À leur détriment, les bogs agissent comme un tampon d'ET, limitant le lessivage de ces éléments au potentiel toxique dans l'environnement. En relevant comment les tourbières représentent spatialement et stockent la contamination atmosphériques en ET, cette recherche aura souligné la valeur écosystémique des tourbières et réitéré la nécessité pour le bien-être de nos sociétés d'assurer leur conservation.

Références

- Abedi, T. et Mojiri, A. (2020). Cadmium Uptake by Wheat (*Triticum aestivum* L.): An Overview. *Plants*, 9(4), 500. <https://doi.org/10.3390/plants9040500>
- Abernathy C O, Liu Y P, Longfellow D, Aposhian H V, Beck B, Fowler B, Goyer R, Menzer R, Rossman T, Thompson C, et Waalkes M. (1999). Arsenic: health effects, mechanisms of actions, and research issues. *Environmental Health Perspectives*, 107(7), 593-597. <https://doi.org/10.1289/ehp.99107593>
- Aerts, R. et Chapin, F. S. (1999). The Mineral Nutrition of Wild Plants Revisited: A Re-evaluation of Processes and Patterns. Dans A. H. Fitter et D. G. Raffaelli (dir.), *Advances in Ecological Research* (vol. 30, p. 1-67). Academic Press. [https://doi.org/10.1016/S0065-2504\(08\)60016-1](https://doi.org/10.1016/S0065-2504(08)60016-1)
- Ahmad, I., Akhtar, M. J., Asghar, H. N., Ghafoor, U. et Shahid, M. (2016). Differential Effects of Plant Growth-Promoting Rhizobacteria on Maize Growth and Cadmium Uptake. *Journal of Plant Growth Regulation*, 35(2), 303-315. <https://doi.org/10.1007/s00344-015-9534-5>
- Ahmad, P., Jaleel, C. A., Salem, M. A., Nabi, G. et Sharma, S. (2010). Roles of enzymatic and nonenzymatic antioxidants in plants during abiotic stress. *Critical Reviews in Biotechnology*, 30(3), 161-175. <https://doi.org/10.3109/07388550903524243>
- Ali, H., Khan, E. et Ilahi, I. (2019). Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation. *Journal of Chemistry*, 2019, e6730305. <https://doi.org/10.1155/2019/6730305>
- Alloway, B. J. (2013). Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils. Dans B. J. Alloway (dir.), *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability* (p. 11-50). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7_2
- Amaya, E., Gil, F., Freire, C., Olmedo, P., Fernández-Rodríguez, M., Fernández, M. F. et Olea, N. (2013). Placental concentrations of heavy metals in a mother–child cohort. *Environmental Research*, 120, 63-70. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2012.09.009>
- Amodio, M., Catino, S., Dambrosio, P. R., de Gennaro, G., Di Gilio, A., Giungato, P., Laiola, E., Marzocca, A., Mazzone, A., Sardaro, A. et Tutino, M. (2014). Atmospheric Deposition: Sampling Procedures, Analytical Methods, and Main Recent Findings from the Scientific Literature. *Advances in Meteorology*, 2014, e161730. <https://doi.org/10.1155/2014/161730>
- Anctil, F., Rousselle, J. et Lauzon, N. (2012). *Hydrologie: cheminements de l'eau*. Presses inter Polytechnique.
- Andersen, R., Rochefort, L. et Landry, J. (2011). La chimie des tourbières du Québec: une synthèse de 30 années de données. *Le Naturaliste Canadien*, 135(1), 5-14.
- Anderson, B., De Peyster, A., Shayne C., G., Hakkinen, B., Kamrin, M., Locey, B., Mehendale, H. M., Pope, C., Shugart, L. et Wexler, P. (2005). *Encyclopedia of Toxicology - 2nd Edition* (vol. 4). <https://www.elsevier.com/books/encyclopedia-of-toxicology/wexler/978-0-08-054800-5>

- Andersson, A. et Siman, G. (1991). Levels of Cd and Some other Trace Elements in Soils and Crops as Influenced by Lime and Fertilizer Level. *Acta Agriculturae Scandinavica*, 41(1), 3-11. <https://doi.org/10.1080/00015129109438579>
- Antosiewicz, D. M. (1992). Adaptation of plants to an environment polluted with heavy metals. <https://pubag.nal.usda.gov/catalog/5240788>
- Aosaar, J., Varik, M., Lõhmus, K., Ostonen, I., Becker, H. et Uri, V. (2013). Long-term study of above- and below-ground biomass production in relation to nitrogen and carbon accumulation dynamics in a grey alder (*Alnus incana* (L.) Moench) plantation on former agricultural land. *European Journal of Forest Research*, 132(5), 737-749. <https://doi.org/10.1007/s10342-013-0706-1>
- Arafat, N. M. (1985). The Impact of Mining and Smelting on Trace Metal Distribution in Lake Sediments Around Rouyn-Noranda, Quebec. *Water Quality Research Journal*, 20(1), 1-8. <https://doi.org/10.2166/wqrj.1985.001>
- Arafat, N. M. et Glooschenko, W. A. (1982). The use of bog vegetation as an indicator of atmospheric deposition of arsenic in northern Ontario. *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, 4(2), 85-90. [https://doi.org/10.1016/0143-148X\(82\)90019-2](https://doi.org/10.1016/0143-148X(82)90019-2)
- Arias, J. A., Peralta-Videa, J. R., Ellzey, J. T., Ren, M., Viveros, M. N. et Gardea-Torresdey, J. L. (2010). Effects of *Glomus deserticola* inoculation on *Prosopis*: Enhancing chromium and lead uptake and translocation as confirmed by X-ray mapping, ICP-OES and TEM techniques. *Environmental and Experimental Botany*, 68(2), 139-148. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2009.08.009>
- Aspexit. (2019). *Variogram and spatial autocorrelation*. <https://www.aspexit.com/en/variogram-and-spatial-autocorrelation/>
- Ataabadi, M., Hoodaji, M. et Najafi, P. (2011). Biomonitoring of some heavy metal contaminations from a steel plant by above ground plants tissue. *African Journal of Biotechnology*, 10(20), 4127-4132. <https://doi.org/10.4314/ajb.v10i20>
- Augé, R. M. (2001). Water relations, drought and vesicular-arbuscular mycorrhizal symbiosis. *Mycorrhiza*.
- Aviso Conseil. (2019). *Étude d'impacts économiques du secteur de la transformation du cuivre au Québec - Rapport final*.
- Bailey, R. A., Clark, H. M., Ferris, J. P., Krause, S. et Strong, R. L. (2002). *Chemistry of the Environment*. Elsevier.
- Baker et Brooks. (1989). Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements. A review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery*, 1, 46.
- Barbee, J. Y. et Prince, T. S. (1999). Acute respiratory distress syndrome in a welder exposed to metal fumes. *Southern Medical Journal*, 92(5), 510-512. <https://doi.org/10.1097/00007611-199905000-00012>

- Bārdulis, A., Lazdiņa, D., Daugaviete, M., Bārdule, A., Daugavietis, U. et Rozītis, G. (2015). Above ground and below ground biomass in grey alder *Alnus incana* (L.) Moench. young stands on agricultural land in central part of Latvia. *Agronomy Research*, 13(2), 277-286.
- Baroni, F., Boscagli, A., Protano, G. et Riccobono, F. (2000). Antimony accumulation in *Achillea ageratum*, *Plantago lanceolata* and *Silene vulgaris* growing in an old Sb-mining area. *Environmental Pollution*, 109(2), 347-352. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00240-7](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00240-7)
- Barrett, S. E. et Watmough, S. A. (2015). Factors controlling peat chemistry and vegetation composition in Sudbury peatlands after 30 years of pollution emission reductions. *Environmental Pollution*, 206, 122-132. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.06.021>
- Bazzaz, F. A., Carlson, R. W. et Rolfe, G. L. (1974). The effect of heavy metals on plants: Part I. Inhibition of gas exchange in sunflower by Pb, Cd, Ni and Tl. *Environmental Pollution (1970)*, 7(4), 241-246. [https://doi.org/10.1016/0013-9327\(74\)90032-9](https://doi.org/10.1016/0013-9327(74)90032-9)
- Beaulieu, Michel. (2019). *Guide d'intervention – Protection des sols et réhabilitation des terrains contaminés*. Québec, ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 219 p. + annexes.
- Benoit, J. M., Fitzgerald, W. F. et Damman, A. W. H. (1998). The Biogeochemistry of an Ombrotrophic Bog: Evaluation of Use as an Archive of Atmospheric Mercury Deposition. *Environmental Research*, 78(2), 118-133. <https://doi.org/10.1006/enrs.1998.3850>
- Berg, T. et Steinnes, E. (1997). Use of mosses (*Hylocomium splendens* and *Pleurozium schreberi*) as biomonitors of heavy metal deposition: From relative to absolute deposition values. *Environmental Pollution*, 98(1), 61-71. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(97\)00103-6](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(97)00103-6)
- Berkowitz, B., Dror, I. et Yaron, B. (2014). Inorganic and Organometallic Compounds. Dans B. Berkowitz, I. Dror et B. Yaron (dir.), *Contaminant Geochemistry: Interactions and Transport in the Subsurface Environment* (p. 53-77). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-642-54777-5_3
- Biester, H., Hermanns, Y.-M. et Martinez Cortizas, A. (2012). The influence of organic matter decay on the distribution of major and trace elements in ombrotrophic mires – a case study from the Harz Mountains. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 84, 126-136. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.01.003>
- Bilodeau, F. (2019). *Rapport de l'étude de biosurveillance menée à l'automne 2018 sur l'imprégnation au plomb, cadmium, et à l'arsenic des jeunes enfants du quartier Notre-Dame de Rouyn-Noranda*. Direction de santé publique de l'Abitibi-Témiscamingue.
- Bilodeau, F. (2020a). *Rapport de la caractérisation préliminaire des sols à l'arsenic, au cadmium et au plomb dans le périmètre urbain de Rouyn-Noranda*. Direction de santé publique de l'Abitibi-Témiscamingue.
- Bilodeau, F. (2020b). *Rapport de l'étude de biosurveillance menée à l'automne 2019 sur l'imprégnation à l'arsenic de la population du quartier Notre-Dame de Rouyn-Noranda*. Direction de santé publique de l'Abitibi-Témiscamingue.
- Birbaum, K., Brogioli, R., Schellenberg, M., Martinoia, E., Stark, W. J., Günther, D. et Limbach, L. K. (2010). No Evidence for Cerium Dioxide Nanoparticle Translocation in Maize Plants. *Environmental Science & Technology*, 44(22), 8718-8723. <https://doi.org/10.1021/es101685f>

- Björnberg K Ask, Vahter M, Petersson-Grawé K, Glynn A, Cnattingius S, Darnerud P O, Atuma S, Aune M, Becker W, et Berglund M. (2003). Methyl mercury and inorganic mercury in Swedish pregnant women and in cord blood: influence of fish consumption. *Environmental Health Perspectives*, 111(4), 637-641. <https://doi.org/10.1289/ehp.111-1241457>
- Bohrer, G., Mourad, H., Laursen, T. A., Drewry, D., Avissar, R., Poggi, D., Oren, R. et Katul, G. G. (2005). Finite element tree crown hydrodynamics model (FETCH) using porous media flow within branching elements: A new representation of tree hydrodynamics. *Water Resources Research*, 41(11). <https://doi.org/10.1029/2005WR004181>
- Bolstad, P. (2016). *GIS fundamentals : a first text on geographic information systems : 5th ed.* Eider (PressMinnesota). <http://repository.ntt.edu.vn/jspui/handle/298300331/2885>
- Borgmann, U., Couillard, Y., Doyle, P. et 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. <https://doi.org/10.1897/04-177R.1>
- Borgulat, J., Mętrak, M., Staszewski, T., Wiłkomirski, B. et Suska-Malawska, M. (2018). Heavy Metals Accumulation in Soil and Plants of Polish Peat Bogs. *Polish Journal of Environmental Studies*, 27(2), 8. <https://doi.org/10.15244/pjoes/75823>
- Bowden, W. B. (1987). The biogeochemistry of nitrogen in freshwater wetlands. *Biogeochemistry*, 4(3), 313-348. <https://doi.org/10.1007/BF02187373>
- Bragazza, L. (2006). Heavy metals in bog waters: An alternative way to assess atmospheric precipitation quality? *Global and Planetary Change*, 53(4), 290-298. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2006.03.011>
- Canards Illimités Canada. (2009). *Plan de conservation des milieux humides et de leurs terres hautes adjacentes de la région administrative de l'Abitibi-Témiscamingue.* <http://www.canardsquebec.ca>
- Carr, E., Lee, M., Marin, K., Holder, C., Hoyer, M., Pedde, M., Cook, R. et Touma, J. (2011). Development and evaluation of an air quality modeling approach to assess near-field impacts of lead emissions from piston-engine aircraft operating on leaded aviation gasoline. *Atmospheric Environment*, 45(32), 5795-5804. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.07.017>
- Carrillo-González, R., Šimůnek, J., Sauvé, S. et Adriano, D. (2006). Mechanisms and Pathways of Trace Element Mobility in Soils. Dans *Advances in Agronomy* (vol. 91, p. 111-178). Academic Press. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(06\)91003-7](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(06)91003-7)
- Caverzan, A., Passaia, G., Rosa, S. B., Ribeiro, C. W., Lazzarotto, F. et Margis-Pinheiro, M. (2012). Plant responses to stresses: Role of ascorbate peroxidase in the antioxidant protection. *Genetics and Molecular Biology*, 35(4 (suppl)), 1011-1019. <https://doi.org/10.1590/s1415-47572012000600016>
- Chamel, A., Pineri, M. et Escoubes, M. (1991). Quantitative determination of water sorption by plant cuticles. *Plant, Cell & Environment*, 14(1), 87-95. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.1991.tb01374.x>
- Clymo, R. S. (1964). The Origin of Acidity in Sphagnum Bogs. *The Bryologist*, 67(4), 427-431. <https://doi.org/10.2307/3240768>

- Clymo, R. S. (1984). The limits to peat bog growth. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. B, Biological Sciences*, 303(1117), 605-654. <https://doi.org/10.1098/rstb.1984.0002>
- Corriveau, M. C., Jamieson, H. E., Parsons, M. B., Campbell, J. L. et Lanzirrotti, A. (2011). Direct characterization of airborne particles associated with arsenic-rich mine tailings: Particle size, mineralogy and texture. *Applied Geochemistry*, 26(9), 1639-1648. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.04.021>
- Cortizas, A., López-Merino, L., Bindler, R., Mighall, T. et Kylander, M. E. (2016). Early atmospheric metal pollution provides evidence for Chalcolithic/Bronze Age mining and metallurgy in Southwestern Europe. *Science of The Total Environment*, 545-546, 398-406. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.078>
- Courchesne, F., Turmel, M.-C., Cloutier-Hurteau, B., Constantineau, S., Munro, L. et 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. <https://doi.org/10.1080/15226514.2016.1267700>
- Csavina, J., Field, J., Taylor, M. P., Gao, S., Landázuri, A., Betterton, E. A. et Sáez, A. E. (2012). A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations. *Science of The Total Environment*, 433, 58-73. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.013>
- Csavina, J., Landázuri, A., Wonaschütz, A., Rine, K., Rheinheimer, P., Barbaris, B., Conant, W., Sáez, A. E. et Betterton, E. A. (2011). Metal and Metalloid Contaminants in Atmospheric Aerosols from Mining Operations. *Water, Air, & Soil Pollution*, 221(1), 145-157. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-0777-x>
- Daggupaty, S. M., Banic, C. M., Cheung, P. et Ma, J. (2006). Numerical simulation of air concentration and deposition of particulate metals around a copper smelter in northern Québec, Canada. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 6(2-3), 139-146. <https://doi.org/10.1144/1467-7873/05-094>
- D'Alessandro, A., Taamalli, M., Gevi, F., Timperio, A. M., Zolla, L. et Ghnaya, T. (2013). Cadmium Stress Responses in Brassica juncea: Hints from Proteomics and Metabolomics. *Journal of Proteome Research*, 12(11), 4979-4997. <https://doi.org/10.1021/pr400793e>
- Desfossés, F. (2019, 10 mai). Pollution à Noranda : histoire de la mobilisation pour diminuer les rejets de dioxyde de soufre. <https://ici.radio-canada.ca/ohdio/premiere/emissions/region-zero-8/segments/chronique/117488/histoire-mine-noranda-mobilisation-cpern-pollution>
- De Vriese, K., Costa, A., Beeckman, T. et Vanneste, S. (2018). Pharmacological Strategies for Manipulating Plant Ca²⁺ Signalling. *International Journal of Molecular Sciences*, 19(5), 1506. <https://doi.org/10.3390/ijms19051506>
- DeWitt, J., Buck, B., Goossens, D., Hu, Q., Chow, R., David, W., Young, S., Teng, Y., Leetham-Spencer, M., Murphy, L., Pollard, J., McLaurin, B., Gerads, R. et Keil, D. (2016). Health effects following subacute exposure to geogenic dusts from arsenic-rich sediment at the Nellis Dunes Recreation Area, Las Vegas, NV. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 304, 79-89. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2016.05.017>

- Duffus, J. H. (2002). « Heavy metals » a meaningless term? (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 74(5), 793-807. <https://doi.org/10.1351/pac200274050793>
- Dyck, B. S. et Shay, J. M. (1999). Biomass and carbon pool of two bogs in the Experimental Lakes Area, northwestern Ontario. *Canadian Journal of Botany*. <https://doi.org/10.1139/b98-215>
- Éditeur Officiel du Québec. Règlement sur l'assainissement de l'atmosphère. , RLRQ c Q-2, r. 4.1 (2021). <http://legisquebec.gouv.qc.ca/fr/ShowDoc/cr/Q-2,%20r.%204.1%20/>
- Eichert, T., Kurtz, A., Steiner, U. et Goldbach, H. E. (2008). Size exclusion limits and lateral heterogeneity of the stomatal foliar uptake pathway for aqueous solutes and water-suspended nanoparticles. *Physiologia Plantarum*, 134(1), 151-160. <https://doi.org/10.1111/j.1399-3054.2008.01135.x>
- Engels, C., Kirkby, E. et White, P. (2012). Chapter 5 - Mineral Nutrition, Yield and Source–Sink Relationships. Dans P. Marschner (dir.), *Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants (Third Edition)* (p. 85-133). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384905-2.00005-4>
- Environment and Climate Change Canada. (2019). *Station Results - Historical Data*. https://climate.weather.gc.ca/historical_data/search_historic_data_stations_e.html?searchType=stnName&timeframe=1&txtStationName=Rouyn&searchMethod=contains&optLimit=yearRange&StartYear=1840&EndYear=2021&Year=2021&Month=8&Day=8&selRowPerPage=25
- Environment and Climate Change Canada. (2018). *NPRI Data Search - Facility and Substance Information - GLENCORE CANADA CORPORATION - FONDERIE HORNE 2013*. https://pollution-waste.canada.ca/national-release-inventory/archives/index.cfm?do=facility_substance_summary&lang=En&opt_npri_id=0000003623&opt_report_year=2013
- Environment and Natural Ressource Canada. (2010). *Canadian Climate Normals 1981-2010 Station Data - Amos*. https://climate.weather.gc.ca/climate_normals/results_1981_2010_e.html?searchType=stnProv&stProvince=QC&txtCentralLatMin=0&txtCentralLatSec=0&txtCentralLongMin=0&txtCentralLongSec=0&stnID=6019&dispBack=0
- Ettler, V. (2016). Soil contamination near non-ferrous metal smelters: A review. *Applied Geochemistry*, 64, 56-74. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.09.020>
- Fan, Y., Miguez-Macho, G., Jobbágy, E. G., Jackson, R. B. et Otero-Casal, C. (2017). Hydrologic regulation of plant rooting depth. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(40), 10572-10577.
- Fang, Y., Williamson, J., Darnell, R., Li, Y. et Liu, G. (2017). Nitrogen Uptake and Allocation at Different Growth Stages of Young Southern Highbush Blueberry Plants. *HortScience*, 52(6), 905-909. <https://doi.org/10.21273/HORTSCI11723-17>
- Farrell, E. J. et Sherman, D. J. (2015). A new relationship between grain size and fall (settling) velocity in air. *Progress in Physical Geography: Earth and Environment*, 39(3), 361-387. <https://doi.org/10.1177/0309133314562442>

- Fonderie Horne. (2019). *Plan d'action pour la réduction des émissions atmosphériques: Mesures supplémentaires à court et long terme visant à réduire l'exposition à l'arsenic pour les résidents du quartier Notre-Dame de Rouyn-Noranda.*
- Gall, J. E., Boyd, R. S. et Rajakaruna, N. (2015). Transfer of heavy metals through terrestrial food webs: a review. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(4), 201. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4436-3>
- Gallon, C., Tessier, A., Gobeil, C. et Alfaro-De La Torre, Ma. C. (2004). Modeling diagenesis of lead in sediments of a Canadian Shield lake 1 Associate editor: K. K. Falkner. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(17), 3531-3545. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.02.013>
- Gallon, C., Tessier, A., Gobeil, C. et Beaudin, L. (2005). Sources and chronology of atmospheric lead deposition to a Canadian Shield lake: Inferences from Pb isotopes and PAH profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(13), 3199-3210. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.02.028>
- Galloway, J. N., Thornton, J. D., Norton, S. A., Volchok, H. L. et McLean, R. A. N. (1982). Trace metals in atmospheric deposition: A review and assessment. *Atmospheric Environment (1967)*, 16(7), 1677-1700. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(82\)90262-1](https://doi.org/10.1016/0004-6981(82)90262-1)
- García-Alix, A., Jimenez-Espejo, F. J., Lozano, J. A., Jiménez-Moreno, G., Martínez-Ruiz, F., García Sanjuán, L., Aranda Jiménez, G., García Alfonso, E., Ruiz-Puertas, G. et Anderson, R. S. (2013). Anthropogenic impact and lead pollution throughout the Holocene in Southern Iberia. *Science of The Total Environment*, 449, 451-460. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.081>
- Gaskova, L. P. (2018). Evaluation of heavy metal pollution in bogs of Tomsk region on change in biogeochemical activity of ericaceous shrubs. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 107, 012007. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/107/1/012007>
- Gawel, J. E., Trick, C. G. et Morel, F. M. M. (2001). Phytochelatins Are Bioindicators of Atmospheric Metal Exposure via Direct Foliar Uptake in Trees near Sudbury, Ontario, Canada. *Environmental Science & Technology*, 35(10), 2108-2113. <https://doi.org/10.1021/es0016250>
- Geological Survey of Canada. (2005). *METALS IN THE ENVIRONMENT AROUND SMELTERS AT ROUYN-NORANDA, QUEBEC, AND BELLEDUNE, NEW BRUNSWICK: RESULTS AND CONCLUSIONS OF THE GSC MITE POINT SOURCES PROJECT* (n° 54).
- GIS Geography. (2021). *Semi-Variogram: Nugget, Range and Sill*. GIS Geography. <https://gisgeography.com/semi-variogram-nugget-range-sill/>
- Glencore. (2021). *Nos opérations | Fonderie Horne*. <https://www.fonderiehorne.ca/fr/aproposdenous/nos-operations/Pages/default.aspx>
- Glooschenko, W. A., Holloway, L. et Arafat, N. (1986). The use of mires in monitoring the atmospheric deposition of heavy metals. *Aquatic Botany*, 25, 179-190. [https://doi.org/10.1016/0304-3770\(86\)90053-7](https://doi.org/10.1016/0304-3770(86)90053-7)
- González, A. G. et Pokrovsky, O. S. (2014). Metal adsorption on mosses: Toward a universal adsorption model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 415, 169-178. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.10.028>

- Gorham, E., Eisenreich, S. J., Ford, J. et Santelmann, M. V. (1985). Chemistry of bog waters. Dans W. Stumm (dir.), *Chemical Processes in Lakes* (p. 339-362). John Wiley and Sons.
- Gorham, E., Lehman, C., Dyke, A., Janssens, J. et Dyke, L. (2007). Temporal and spatial aspects of peatland initiation following deglaciation in North America. *Quaternary Science Reviews*, 26(3), 300-311. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2006.08.008>
- Gotelli, N. J., Mouser, P. J., Hudman, S. P., Morales, S. E., Ross, D. S. et Ellison, A. M. (2008). Geographic variation in nutrient availability, stoichiometry, and metal concentrations of plants and pore-water in ombrotrophic bogs in New England, USA. *Wetlands*, 28(3), 827-840. <https://doi.org/10.1672/07-165.1>
- Griffin, D. W., Kellogg, C. A. et Shinn, E. A. (2001). Dust in the Wind: Long Range Transport of Dust in the Atmosphere and Its Implications for Global Public and Ecosystem Health. *Global Change and Human Health*, 2(1), 20-33. <https://doi.org/10.1023/A:1011910224374>
- Grigal, D. F., Buttlerman, C. G. et Kernik, L. K. (1985). Biomass and productivity of the woody strata of forested bogs in northern Minnesota. *Canadian Journal of Botany*. <https://doi.org/10.1139/b85-345>
- Grodzińska, K. (1978). Mosses as bioindicators of heavy metal pollution in polish national parks. *Water, Air, and Soil Pollution*, 9(1), 83-97. <https://doi.org/10.1007/BF00185749>
- Groupe de travail sur la classification des sols. (2002). *Le Système canadien de classification des sols* (3e édition). Direction générale de la recherche, Agriculture et Agroalimentaire Canada.
- Gundermann, D. G. et Hutchinson, T. C. (1995). Changes in soil chemistry 20 years after the closure of a nickel-copper smelter near Sudbury, Ontario, Canada. *Journal of Geochemical Exploration*, 52(1), 231-236. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(94\)00026-8](https://doi.org/10.1016/0375-6742(94)00026-8)
- Gupta, N., Yadav, K. K., Kumar, V., Kumar, S., Chadd, R. P. et Kumar, A. (2019). Trace elements in soil-vegetables interface: Translocation, bioaccumulation, toxicity and amelioration - A review. *Science of The Total Environment*, 651, 2927-2942. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.047>
- Hanna, S. R., Briggs, G. A. et Hosker, J. (1982). *Handbook on atmospheric diffusion* (n° DOE/TIC-11223). National Oceanic and Atmospheric Administration, Oak Ridge, TN (USA). Atmospheric Turbulence and Diffusion Lab. <https://doi.org/10.2172/5591108>
- Hao, H. Z., Zhong, R. G., Xiao, R., Liu, C. W. et Zhong, X. B. (2012). The Effect of Transpiration for Heavy Metal Uptake of Hyperaccumulators. *Applied Mechanics and Materials*, 178-181, 901-904. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.178-181.901>
- Harmens, H., Norris, D. A., Steinnes, E., Kubin, E., Piispanen, J., Alber, R., Aleksiyenak, Y., Blum, O., Coşkun, M., Dam, M., De Temmerman, L., Fernández, J. A., Frolova, M., Frontasyeva, M., González-Miqueo, L., Grodzińska, K., Jeran, Z., Korzekwa, S., Krmar, M., ... Zechmeister, H. G. (2010). Mosses as biomonitors of atmospheric heavy metal deposition: Spatial patterns and temporal trends in Europe. *Environmental Pollution*, 158(10), 3144-3156. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.06.039>
- Hinsinger, P., Brauman, A., Devau, N., Gérard, F., Jourdan, C., Laclau, J.-P., Le Cadre, E., Jaillard, B. et Plassard, C. (2011). Acquisition of phosphorus and other poorly mobile nutrients by roots.

- Where do plant nutrition models fail? *Plant and Soil*, 348(1), 29. <https://doi.org/10.1007/s11104-011-0903-y>
- Hinsinger, P., Plassard, C., Tang, C. et Jaillard, B. (2003). Origins of root-mediated pH changes in the rhizosphere and their responses to environmental constraints: A review. *Plant and Soil*, 248(1), 43-59. <https://doi.org/10.1023/A:1022371130939>
- Hong, S., Piao, S., Chen, A., Liu, Y., Liu, L., Peng, S., Sardans, J., Sun, Y., Peñuelas, J. et Zeng, H. (2018). Afforestation neutralizes soil pH. *Nature Communications*, 9(1), 520. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-02970-1>
- Hu, S., Fruin, S., Kozawa, K., Mara, S., Winer, A. M. et Paulson, S. E. (2009). Aircraft Emission Impacts in a Neighborhood Adjacent to a General Aviation Airport in Southern California. *Environmental Science & Technology*, 43(21), 8039-8045. <https://doi.org/10.1021/es900975f>
- Hunt, A. G. et Manzonei, S. (2016). *Networks on Networks: The Physics of Geobiology and Geochemistry*. Morgan & Claypool Publishers.
- Järup, L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, 68(1), 167-182. <https://doi.org/10.1093/bmb/ldg032>
- Jenny, H. et Overstreet, R. (1939). CATION INTERCHANGE BETWEEN PLANT ROOTS AND SOIL COLLOIDS. *Soil Science*, 47(4), 257-272.
- Jobbágy, E. G. et Jackson, R. B. (2004). The Uplift of Soil Nutrients by Plants: Biogeochemical Consequences Across Scales. *Ecology*, 85(9), 2380-2389. <https://doi.org/10.1890/03-0245>
- Kabata-Pendias, A. (2010). *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b10158>
- Kachenko, A. G., Gräfe, M., Singh, B. et Heald, S. M. (2010). Arsenic Speciation in Tissues of the Hyperaccumulator *P. calomelanos* var. *austroamericana* using X-ray Absorption Spectroscopy. *Environmental Science & Technology*, 44(12), 4735-4740. <https://doi.org/10.1021/es1005237>
- Kahle, H. (1993). Response of roots of trees to heavy metals. *Environmental and Experimental Botany*, 33(1), 99-119. [https://doi.org/10.1016/0098-8472\(93\)90059-O](https://doi.org/10.1016/0098-8472(93)90059-O)
- Kempton, H., Krachler, M., Shotyk, W. et Zaccone, C. (2017). Validating modelled data on major and trace element deposition in southern Germany using Sphagnum moss. *Atmospheric Environment*, 167, 656-664. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.08.037>
- Kettles, I. M. et Bonham-Carter, G. F. (2002). Modelling dispersal of metals from a copper smelter at Rouyn-Noranda (Québec, Canada) using peatland data. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2(2), 99-110. <https://doi.org/10.1144/1467-787302-013>
- Kilcher, M. R. (1981). Plant Development, Stage of Maturity and Nutrient Composition. 34. <https://doi.org/10.2307/3897904>
- Killick, D. et Fenn, T. (2012). Archaeometallurgy: The Study of Preindustrial Mining and Metallurgy. *Annual Review of Anthropology*, 41(1), 559-575. <https://doi.org/10.1146/annurev-anthro-092611-145719>

- Klavins, M., Silamikele, I., Nikodemus, O., Kalnina, L., Kuske, E., Rodinov, V., Purmalis, O., Nikodemus, I., Kalnina, O. et Kuske, L. (2009). Peat properties, major and trace element accumulation in bog peat in Latvia. *Baltica*, 22, 37-49.
- Klink, A. (2017). A comparison of trace metal bioaccumulation and distribution in *Typha latifolia* and *Phragmites australis*: implication for phytoremediation. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(4), 3843-3852. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8135-6>
- Kloke, A., Sauerbeck, D. R. et Vetter, H. (1984). *The Contamination of Plants and Soils with Heavy Metals and the Transport of Metals in Terrestrial Food Chains*. J. O. Nriagu (dir.), Berlin, Heidelberg (p. 113-141). https://doi.org/10.1007/978-3-642-69314-4_7
- Knight, R. D. et Henderson, P. J. (2006). Smelter dust in humus around Rouyn-Noranda, Québec. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 6(2-3), 203-214. <https://doi.org/10.1144/1467-7873/05-087>
- Kopittke, P. M., Asher, C. J., Kopittke, R. A. et Menzies, N. W. (2007). Toxic effects of Pb²⁺ on growth of cowpea (*Vigna unguiculata*). *Environmental Pollution*, 150(2), 280-287. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.01.011>
- Kozlov, M. V., Haukioja, E., Bakhtiarov, A. V., Stroganov, D. N. et Zimina, S. N. (2000). Root versus canopy uptake of heavy metals by birch in an industrially polluted area: contrasting behaviour of nickel and copper. *Environmental Pollution*, 107(3), 413-420. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00159-1](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00159-1)
- Krzesłowska, M. (2011). The cell wall in plant cell response to trace metals: polysaccharide remodeling and its role in defense strategy. *Acta Physiologiae Plantarum*, 33(1), 35-51.
- Krishnamurti, G. S. R. et Naidu, R. (2008). Chemical speciation and bioavailability of trace metals. Dans *Biophysico-Chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments* (John Wiley&Sons, vol. 1).
- Legendre, P. et Legendre, L. (2012). *Numerical Ecology*. Elsevier.
- Leverington, D. W. et Schindler, M. (2018). Delineating Areas of Past Environmental Degradation near Smelters using Rock Coatings: A Case Study at Rouyn-Noranda, Quebec. *Scientific Reports*, 8(1), 17364. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-35742-4>
- Lewis, G. N. (1923). *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*. Chemical Catalog Company.
- Lindsay, W. L. (1972). Zinc in Soils and Plant Nutrition. Dans N. C. Brady (dir.), *Advances in Agronomy* (vol. 24, p. 147-186). Academic Press. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)60635-5](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60635-5)
- Lorenc-Plucińska, G., Walentynowicz, M. et Niewiadomska, A. (2013). Capabilities of alders (*Alnus incana* and *A. glutinosa*) to grow in metal-contaminated soil. *Ecological Engineering*, 58, 214-227. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.07.002>
- Luneau, A.-C. (2020, 21 octobre). La Fonderie Horne a diminué ses émissions d'arsenic depuis le début de 2020 | Arsenic Rouyn-Noranda. *Radio-Canada.ca*. Radio-Canada.ca. <https://ici.radio-canada.ca/nouvelle/1742930/suivi-plan-action-arsenic-fonderie-horne>

- Ma, L. Q., Komar, K. M., Tu, C., Zhang, W., Cai, Y. et Kennelley, E. D. (2001). A fern that hyperaccumulates arsenic. *Nature*, 409(6820), 579-579. <https://doi.org/10.1038/35054664>
- Macedo-Miranda, G., Avila-Pérez, P., Gil-Vargas, P., Zarazúa, G., Sánchez-Meza, J. C., Zepeda-Gómez, C. et Tejeda, S. (2016). Accumulation of heavy metals in mosses: a biomonitoring study. *SpringerPlus*, 5(1), 715. <https://doi.org/10.1186/s40064-016-2524-7>
- Macnicol, R. D. et Beckett, P. H. T. (1985). Critical tissue concentrations of potentially toxic elements. *Plant and Soil*, 85(1), 107-129. <https://doi.org/10.1007/BF02197805>
- Mahmood, Q., Wang, J., Pervez, A., Meryem, S. S., Waseem, M. et Ullah, Z. (2015). Health risk assessment and oxidative stress in workers exposed to welding fumes. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 97(5), 634-639. <https://doi.org/10.1080/02772248.2015.1059639>
- Malmer, N. et Wallén, B. (1986). Inorganic Elements above and below Ground in Dwarf Shrubs on a Subarctic Peat Bog. *Oikos*, 46(2), 200-206. <https://doi.org/10.2307/3565468>
- Manzoni, S., Vico, G., Porporato, A. et Katul, G. (2013). Biological constraints on water transport in the soil–plant–atmosphere system. *Advances in Water Resources*, 51, 292-304. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2012.03.016>
- Martens, S. N. et Boyd, R. S. (1994). The ecological significance of nickel hyperaccumulation: a plant chemical defense. *Oecologia*, 98(3), 379-384. <https://doi.org/10.1007/BF00324227>
- Masing, V. (1997). Ancient mires as nature monuments. Dans *Monumenta Estonica* (p. 96). Estonian Encyclopaedia.
- Matheron. (1982). Pour une analyse krigeante des données régionalisées. *Centre de Géostatistique, Report N-732(22)*.
- McGrath, S. P., Shen, Z. G. et Zhao, F. J. (1997). Heavy metal uptake and chemical changes in the rhizosphere of *Thlaspi caerulescens* and *Thlaspi ochroleucum* grown in contaminated soils. *Plant and Soil*, 188(1), 153-159. <https://doi.org/10.1023/A:1004248123948>
- McLean, J. E. (1992). *Behavior of Metals in Soils*. Technology Innovation Office, Office of Solid Waste and Emergency Response.
- Mesjasz-Przybylowicz, J., Przybylowicz, W., Barnabas, A. et Ent, A. van der. (2016). Extreme nickel hyperaccumulation in the vascular tracts of the tree *Phyllanthus balgooyi* from Borneo. *New Phytologist*, 209(4), 1513-1526. <https://doi.org/10.1111/nph.13712>
- Meyer, C., Diaz-de-Quijano, M., Monna, F., Franchi, M., Toussaint, M.-L., Gilbert, D. et Bernard, N. (2015). Characterisation and distribution of deposited trace elements transported over long and intermediate distances in north-eastern France using *Sphagnum* peatlands as a sentinel ecosystem. *Atmospheric Environment*, 101, 286-293. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.11.041>
- Mithöfer, A., Schulze, B. et Boland, W. (2004). Biotic and heavy metal stress response in plants: evidence for common signals. *FEBS Letters*, 566(1-3), 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.febslet.2004.04.011>
- Mitsch, W. J. et Gosselink, J. G. (2015). *Wetlands* (Fifth edition). John Wiley and Sons, Inc.

- Moore, P. D. (2002). The future of cool temperate bogs. *Environmental Conservation*, 29(1), 3-20. <https://doi.org/10.1017/S0376892902000024>
- Moore, T. R., Bubier, J. L., Frolking, S. E., Lafleur, P. M. et Roulet, N. T. (2002). Plant biomass and production and CO₂ exchange in an ombrotrophic bog. *Journal of Ecology*, 90(1), 25-36. <https://doi.org/10.1046/j.0022-0477.2001.00633.x>
- Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles. (2020). *Liste des sites miniers abandonnés*. <https://mern.gouv.qc.ca/mines/restauration-miniere/liste-des-sites-miniers-abandonnes/>
- Ministère des Ressources naturelles et de la Faune. (2006). *Portrait territorial – Abitibi-Témiscamingue*. Gouvernement du Québec.
- Murphy, J. et Riley, J. P. (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 27, 31-36. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)88444-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88444-5)
- Murphy, M. T. M., McKinley, A. M. et Moore, T. R. M. (2009). Variations in above- and below-ground vascular plant biomass and water table on a temperate ombrotrophic peatland. *Botany*. <https://doi.org/10.1139/B09-052>
- Nhiwatiwa, T., Barson, M., Harrison, A. P., Utete, B. et Cooper, R. G. (2011). Metal concentrations in water, sediment and sharptooth catfish *Clarias gariepinus* from three peri-urban rivers in the upper Manyame catchment, Zimbabwe. *African Journal of Aquatic Science*, 36(3), 243-252. <https://doi.org/10.2989/16085914.2011.636906>
- Nieminen, T. M., Ukonmaanaho, L. et Shotyk, W. (2002). Enrichment of Cu, Ni, Zn, Pb and As in an ombrotrophic peat bog near a Cu-Ni smelter in Southwest Finland. *Science of The Total Environment*, 292(1), 81-89. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00028-1](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00028-1)
- Nobel, P. (2009). *Physicochemical and Environmental Plant Physiology - 4th Edition*. Academic Press. <https://www.elsevier.com/books/physicochemical-and-environmental-plant-physiology/nobel/978-0-12-374143-1>
- Nriagu, Jerome O. et Pacyna, J. M. (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333(6169), 134-139. <https://doi.org/10.1038/333134a0>
- Nye, P. H. (1981). Changes of pH across the rhizosphere induced by roots. *Plant and Soil*, 61(1), 7-26. <https://doi.org/10.1007/BF02277359>
- Occhietti, S., Parent, M., Lajeunesse, P., Robert, F. et Govare, É. (2011). Chapter 47 - Late Pleistocene–Early Holocene Decay of the Laurentide Ice Sheet in Québec–Labrador. Dans J. Ehlers, P. L. Gibbard et P. D. Hughes (dir.), *Developments in Quaternary Sciences* (vol. 15, p. 601-630). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53447-7.00047-7>
- Oke, T. R. (1987). *Boundary Layer Climates* (2^e éd.). Routledge. <https://doi.org/10.4324/9780203407219>
- Oksanen, J., Blanchet, F. G., Friendly, M., Kindt, R., Legendre, P., McGlenn, D., Minchin, P. R., O'Hara, R. B., Simpson, G. L., Solymos, P., Stevens, M. H. H., Szoecs, E. et Wagner, H. (2020). *vegan: Community Ecology Package* (version 2.5-7). <https://CRAN.R-project.org/package=vegan>

- Pacyna, J. M. et Pacyna, E. G. (2001). An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews*.
<https://doi.org/10.1139/a01-012>
- Pais, I. et Jones, B. (1997). *The handbook of trace elements*. CRC Press.
- Payette, S. (1984). Peat Inception and Climatic Change in Northern Quebec. Dans N.-A. Mörner et W. Karlén (dir.), *Climatic Changes on a Yearly to Millennial Basis: Geological, Historical and Instrumental Records* (p. 173-179). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-015-7692-5_17
- Perfus-Barbeoch, L., Leonhardt, N., Vavasseur, A. et Forestier, C. (2002). Heavy metal toxicity: cadmium permeates through calcium channels and disturbs the plant water status. *The Plant Journal*, 32(4), 539-548. <https://doi.org/10.1046/j.1365-313X.2002.01442.x>
- Peterson, H. G., Healey, F. P. et Wagemann, R. (1984). Metal Toxicity to Algae: A Highly pH Dependent Phenomenon. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 41(6), 974-979. <https://doi.org/10.1139/f84-111>
- Petrova, S., Velcheva, I., Yurukova, L. et Berova, M. (2014). *Plantago lanceolata* L. as a biomonitor of trace elements in an urban area. *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, 20(2), 325-329.
- Pilon, M. (2011). Moving copper in plants. *The New Phytologist*, 192(2), 305-307.
- Pilote, L.-M., Garneau, M., Bellen, S. V. et Lamothe, M. (2018). Multiproxy analysis of inception and development of the Lac-à-la-Tortue peatland complex, St Lawrence Lowlands, eastern Canada. *Boreas*, 47(4), 1084-1101. <https://doi.org/10.1111/bor.12337>
- Pratte, S., Mucci, A. et 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. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.07.063>
- Pulles, T., Denier van der Gon, H., Appelman, W. et Verheul, M. (2012). Emission factors for heavy metals from diesel and petrol used in European vehicles. *Atmospheric Environment*, 61, 641-651. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.07.022>
- R Core Team. (2016). *R: A language and environment for statistical computing*. Foundation for Statistical Computing. <https://www.r-project.org/>
- Radetzki, M. (2009). Seven thousand years in the service of humanity—the history of copper, the red metal. *Resources Policy*, 34(4), 176-184. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2009.03.003>
- Rausch, N., Ukonmaanaho, L., Nieminen, T. M., Krachler, M. et Shotyk, W. (2005). Porewater Evidence of Metal (Cu, Ni, Co, Zn, Cd) Mobilization in an Acidic, Ombrotrophic Bog Impacted by a Smelter, Harjavalta, Finland and Comparison with Reference Sites. *Environmental Science & Technology*, 39(21), 8207-8213. <https://doi.org/10.1021/es0509026>
- Raven, P. H., Evert, R. F. et Eichhorn, S. E. (2014). *Biologie végétale* (3e édition). <https://www.deboecksuperieur.com/ouvrage/9782804181567-biologie-vegetale>
- Read, D. J. et Boyd, R. (1986). Water relations of mycorrhizal fungi and their host plants. *Cambridge University Press*.

- Reddy, K. R. et DeLaune, R. D. (2008). *Biogeochemistry of Wetlands: Science and Applications*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780203491454>
- Reimann, C., De Caritat, P., Halleraker, J. H., Finne, T. E., Boyd, R., Jæger, Ø., Volden, T., Kashulina, G., Bogatyrev, I., Chekushin, V., Pavlov, V., Åyräs, M., Räsänen, M. L. et Niskavaara, H. (1997). Regional atmospheric deposition patterns of Ag, As, Bi, Cd, Hg, Mo, Sb and Tl in a 188,000 km² area in the European arctic as displayed by terrestrial moss samples-long-range atmospheric transport vs local impact. *Atmospheric Environment*, 31(23), 3887-3901. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00258-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00258-6)
- Reimann, C., Kashulina, G., de Caritat, P. et Niskavaara, H. (2001). Multi-element, multi-medium regional geochemistry in the European Arctic: element concentration, variation and correlation. *Applied Geochemistry*, 16(7), 759-780. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(00\)00070-6](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00070-6)
- Rewald, B., Ephrath, J. E. et Rachmilevitch, S. (2011). A root is a root is a root? Water uptake rates of Citrus root orders. *Plant, Cell & Environment*, 34(1), 33-42. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.2010.02223.x>
- Riley, J. L. (1989). Laboratory methods for testing peat: Ontario Peatland Inventory Project. <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/6912751>
- Robinson, B. H., Lombi, E., Zhao, F. J. et McGrath, S. P. (2003). Uptake and distribution of nickel and other metals in the hyperaccumulator *Berkheya coddii*. *New Phytologist*, 158(2), 279-285. <https://doi.org/10.1046/j.1469-8137.2003.00743.x>
- Rosenfeld, D., Lohmann, U., Raga, G. B., O'Dowd, C. D., Kulmala, M., Fuzzi, S., Reissell, A. et Andreae, M. O. (2008). Flood or Drought: How Do Aerosols Affect Precipitation? *Science*, 321(5894), 1309-1313. <https://doi.org/10.1126/science.1160606>
- Rydin, H. et Jeglum, J. K. (2013). *The Biology of Peatlands*, 2e. OUP Oxford.
- Rytter, L. (1989). Distribution of roots and root nodules and biomass allocation in young intensively managed grey alder stands on a peat bog. *Plant and Soil*, 119(1), 71-79. <https://doi.org/10.1007/BF02370270>
- Rytter, L. et Rytter, R.-M. (2016). Growth and carbon capture of grey alder (*Alnus incana* (L.) Moench.) under north European conditions – Estimates based on reported research. *Forest Ecology and Management*, 373, 56-65. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2016.04.034>
- Sandmann, G. et Böger, P. (1980). Copper-mediated Lipid Peroxidation Processes in Photosynthetic Membranes 1. *Plant Physiology*, 66(5), 797-800. <https://doi.org/10.1104/pp.66.5.797>
- Saunders, D. L. et Kalff, J. (2001). Nitrogen retention in wetlands, lakes and rivers. *Hydrobiologia*, 443(1), 205-212. <https://doi.org/10.1023/A:1017506914063>
- Savard, M. M., Bégin, C., Parent, M., Marion, J. et Smirnoff, A. (2006a). Dendrogeochemical distinction between geogenic and anthropogenic emissions of metals and gases near a copper smelter. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 6(2-3), 237-247. <https://doi.org/10.1144/1467-7873/05-096>

- Savard, M. M., Bonham-Carter, G. F. et Banic, C. M. (2006b). A geoscientific perspective on airborne smelter emissions of metals in the environment: an overview. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 6(2-3), 99-109. <https://doi.org/10.1144/1467-7873/05-095>
- Schenk, H. (2005). Vertical Vegetation Structure Below Ground: Scaling from Root to Globe. Dans K. Esser, U. Lüttge, W. Beyschlag et J. Murata (dir.), *Progress in Botany: Genetics Physiology Systematics Ecology* (p. 341-373). Springer. https://doi.org/10.1007/3-540-27043-4_14
- Schlesinger, W. H. et Bernhardt, E. (2020). *Biogeochemistry - An analysis of Global Change* (4th edition). Academic Press. <https://www.elsevier.com/books/biogeochemistry/schlesinger/978-0-12-814608-8>
- Schreck, E., Foucault, Y., Sarret, G., Sobanska, S., Cécillon, L., Castrec-Rouelle, M., Uzu, G. et Dumat, C. (2012). Metal and metalloid foliar uptake by various plant species exposed to atmospheric industrial fallout: Mechanisms involved for lead. *Science of The Total Environment*, 427-428, 253-262. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.03.051>
- Schütz, L. et Rahn, K. A. (1982). Trace-element concentrations in erodible soils. *Atmospheric Environment* (1967), 16(1), 171-176. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(82\)90324-9](https://doi.org/10.1016/0004-6981(82)90324-9)
- Segal, E., Kushnir, T., Mualem, Y. et Shani, U. (2008). Water Uptake and Hydraulics of the Root Hair Rhizosphere. All rights reserved. No part of this periodical may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording, or any information storage and retrieval system, without permission in writing from the publisher. *Vadose Zone Journal*, 7(3), 1027-1034. <https://doi.org/10.2136/vzj2007.0122>
- Serbula, S. M., Radojevic, A. A., Kalinovic, J. V. et Kalinovic, T. S. (2014). Indication of airborne pollution by birch and spruce in the vicinity of copper smelter. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(19), 11510-11520. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3120-4>
- Severne, B. C. (1974). Nickel accumulation by *Hybanthus floribundus*. *Nature*, 248(5451), 807-808. <https://doi.org/10.1038/248807a0>
- Shahid, M., Pinelli, E. et Dumat, C. (2012). Review of Pb availability and toxicity to plants in relation with metal speciation; role of synthetic and natural organic ligands. *Journal of Hazardous Materials*, 219-220, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.060>
- Shahid, M., Pinelli, E., Pourrut, B., Silvestre, J. et Dumat, C. (2011). Lead-induced genotoxicity to *Vicia faba* L. roots in relation with metal cell uptake and initial speciation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74(1), 78-84. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2010.08.037>
- Shahid, Muhammad, Dumat, C., Khalid, S., Schreck, E., Xiong, T. et Niazi, N. K. (2017). Foliar heavy metal uptake, toxicity and detoxification in plants: A comparison of foliar and root metal uptake. *Journal of Hazardous Materials*, 325, 36-58. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.063>
- Shao, Y. (2008). *Physics and Modelling of Wind Erosion*. Springer Science & Business Media.
- Shirokova, L. S., Bredoire, R., Rols, J.-L. et Pokrovsky, O. S. (2017). Moss and Peat Leachate Degradability by Heterotrophic Bacteria: The Fate of Organic Carbon and Trace Metals. *Geomicrobiology Journal*, 34(8), 641-655. <https://doi.org/10.1080/01490451.2015.1111470>

- Shotyk, W., Blaser, P., Grünig, A. et Cheburkin, A. K. (2000). A new approach for quantifying cumulative, anthropogenic, atmospheric lead deposition using peat cores from bogs: Pb in eight Swiss peat bog profiles. *Science of The Total Environment*, 249(1), 281-295. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00523-9](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00523-9)
- Shotyk, William. (1996a). Natural and anthropogenic enrichments of As, Cu, Pb, Sb, and Zn in ombrotrophic versus minerotrophic peat bog profiles, Jura Mountains, Switzerland. *Water, Air, and Soil Pollution*, 90(3), 375-405. <https://doi.org/10.1007/BF00282657>
- Shotyk, William. (1996b). Peat bog archives of atmospheric metal deposition: geochemical evaluation of peat profiles, natural variations in metal concentrations, and metal enrichment factors. *Environmental Reviews*, 4(2), 149-183. <https://doi.org/10.1139/a96-010>
- Shotyk, William, Appleby, P. G., Bicalho, B., Davies, L. J., Froese, D., Grant-Weaver, I., Magnan, G., Mullan-Boudreau, G., Noernberg, T., Pelletier, R., Shannon, B., van Bellen, S. et Zacccone, C. (2017). Peat Bogs Document Decades of Declining Atmospheric Contamination by Trace Metals in the Athabasca Bituminous Sands Region. *Environmental Science & Technology*, 51(11), 6237-6249. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04909>
- Shotyk, W., Bicalho, B., Grant-Weaver, I. et Stachiw, S. (2019). A geochemical perspective on the natural abundance and predominant sources of trace elements in cranberries (*Vaccinium oxycoccus*) from remote bogs in the Boreal region of northern Alberta, Canada. *Science of The Total Environment*, 650, 1652-1663. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.248>
- Shotyk, William et Cuss, C. W. (2019). Atmospheric Hg accumulation rates determined using Sphagnum moss from ombrotrophic (rain-fed) bogs in the Athabasca Bituminous Sands region of northern Alberta, Canada. *Ecological Indicators*, 107, 105626. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.105626>
- Shotyk, William et Le Roux, G. (2005). Biogeochemistry and cycling of lead. *Metal Ions in Biological Systems*, 43, 239-275. <https://doi.org/10.1201/9780824751999.ch10>
- Shotyk, William, Wayne Nesbitt, H. et Fyfe, W. S. (1990). The behaviour of major and trace elements in complete vertical peat profiles from three Sphagnum bogs. *International Journal of Coal Geology*, 15(3), 163-190. [https://doi.org/10.1016/0166-5162\(90\)90050-9](https://doi.org/10.1016/0166-5162(90)90050-9)
- Siau, J. F. (1983). A proposed theory for nonisothermal unsteady-state transport of moisture in wood. *Wood Science and Technology*, 17(1), 75-77. <https://doi.org/10.1007/BF00351834>
- Simonetti, A., Gariépy, C., Banic, C. M., Tanabe, R. et Wong, H. K. (2004). Pb isotopic investigation of aircraft-sampled emissions from the Horne smelter (Rouyn, Québec): Implications for atmospheric pollution in northeastern North America | Associate editor: S. J. G. Galer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(16), 3285-3294. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.02.008>
- Sims, R. A. et Stewart, J. M. (1979). Aerial biomass distribution in an undisturbed and disturbed subarctic bog. *Canadian Journal of Botany*. <https://doi.org/10.1139/b81-110>
- Smieja-Król, B. et Bauerek, A. (2015). Controls on trace-element concentrations in the pore waters of two Sphagnum-dominated mires in southern Poland that are heavily polluted by atmospheric

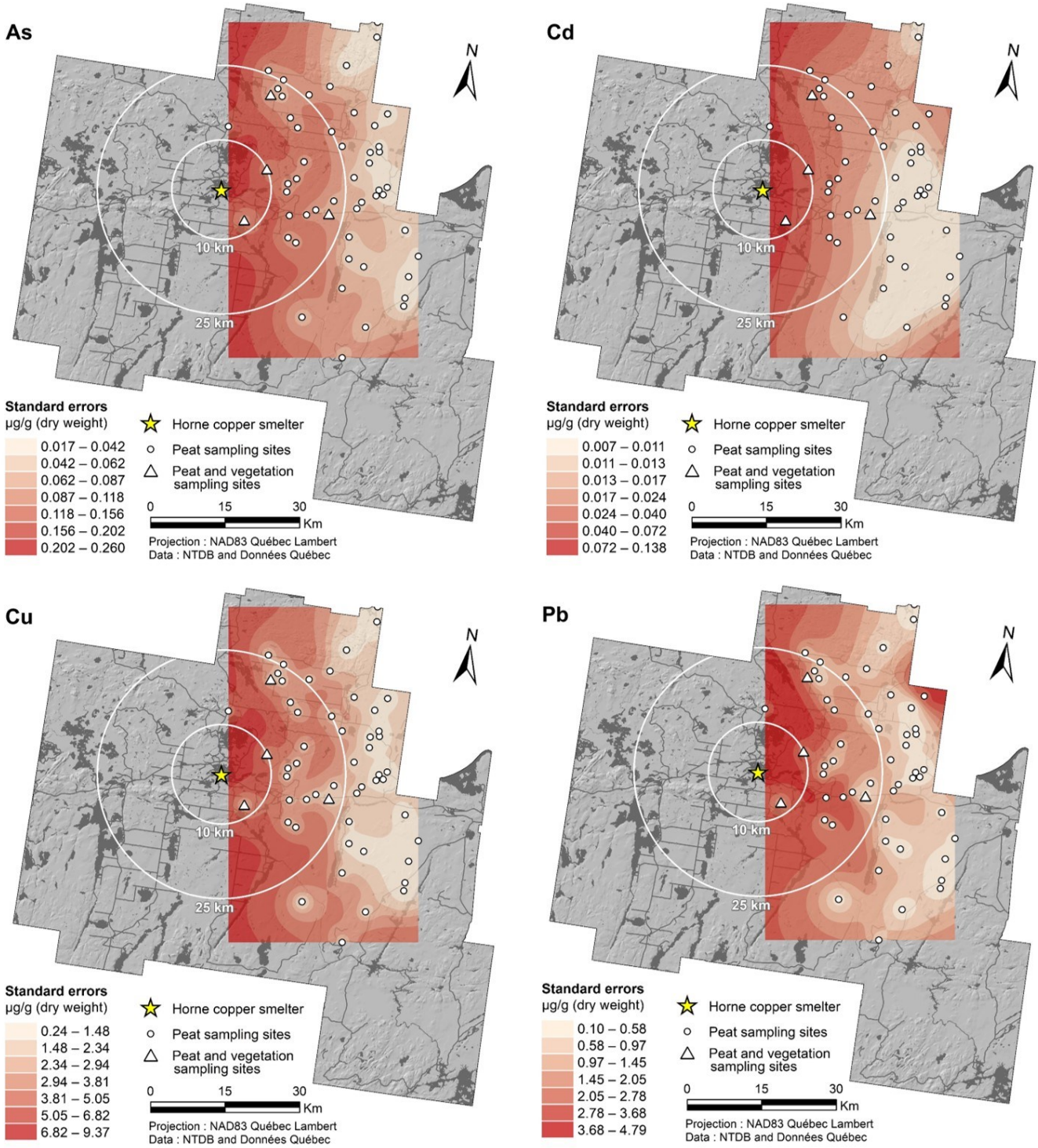
- deposition. *Journal of Geochemical Exploration*, 151, 57-65.
<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.01.010>
- Steinnes, E., Berg, T. et Uggerud, H. T. (2011). Three decades of atmospheric metal deposition in Norway as evident from analysis of moss samples. *Science of The Total Environment*, 412-413, 351-358. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.09.086>
- Steinnes, E., Uggerud, H. T., Pfaffhuber, K. A. et Berg, T. (2017). *Atmospheric deposition of heavy metals in Norway. National moss survey 2015*. 53. NILU. <https://ntnuopen.ntnu.no/ntnu-xmlui/handle/11250/2465001>
- Stuedle, E. (2000). Water uptake by roots: effects of water deficit. *Journal of Experimental Botany*, 51(350), 1531-1542. <https://doi.org/10.1093/jexbot/51.350.1531>
- Stockwell, C. H., McGlynn, J. C., Emslie, R. F., Sanford, B. V., Norris, A. W., Donaldson, J. A., Fahrig, W. F. et Currie, K. L. (1970). Geology of the Canadian Shield. Dans *Geology and Economic Minerals of Canada* (5^e éd.). Geological Survey of Canada.
- Stockie, J. M. (2011). The Mathematics of Atmospheric Dispersion Modeling. *SIAM Review*, 53(2), 349-372. <https://doi.org/10.1137/10080991X>
- Sutton, M. A., Pitcairn, C. E. R. et Fowler, D. (1993). The Exchange of Ammonia Between the Atmosphere and Plant Communities. Dans M. Begon et A. H. Fitter (dir.), *Advances in Ecological Research* (vol. 24, p. 301-393). Academic Press. [https://doi.org/10.1016/S0065-2504\(08\)60045-8](https://doi.org/10.1016/S0065-2504(08)60045-8)
- Syrovetnik, K., Malmström, M. E. et Neretnieks, I. (2007). Accumulation of heavy metals in the Oostriku peat bog, Estonia: Determination of binding processes by means of sequential leaching. *Environmental Pollution*, 147(1), 291-300. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.10.048>
- Talbot, J., Moore, T. R., Wang, M., Ouellet Dallaire, C. et Riley, J. L. (2017). Distribution of lead and mercury in Ontario peatlands. *Environmental Pollution*, 231, 890-898. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.095>
- Tarnocai, C., Kettles, I. M. et Lacelle, B. (2011). *Peatlands of Canada*. Geological Survey of Canada.
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K. et Sutton, D. J. (2012). Heavy Metal Toxicity and the Environment. Dans A. Luch (dir.), *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology: Volume 3: Environmental Toxicology* (p. 133-164). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6
- Telmer, K., Bonham-Carter, G. F., Kliza, D. A. et Hall, G. E. M. (2004). The atmospheric transport and deposition of smelter emissions: evidence from the multi-element geochemistry of snow, Quebec, Canada. Associate editor: D. J. Vaughan. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(14), 2961-2980. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.12.022>
- Telmer, K. H., Daneshfar, B., Sanborn, M. S., Kliza-Petelle, D. et Rancourt, D. G. (2006). The role of smelter emissions and element remobilization in the sediment chemistry of 99 lakes around the Horne smelter, Québec. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 6(2-3), 187-202. <https://doi.org/10.1144/1467-7873/05-099>

- Tipping, E., Smith, E. J., Lawlor, A. J., Hughes, S. et Stevens, P. A. (2003). Predicting the release of metals from ombrotrophic peat due to drought-induced acidification. *Environmental Pollution*, 123(2), 239-253. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00375-5](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00375-5)
- Todini, E., Pellegrini, F. et Mazzetti, C. (2001). Influence of parameter estimation uncertainty in Kriging: Part 2 - Test and case study applications. *Hydrology and Earth System Sciences*, 5(2), 225-232. <https://doi.org/10.5194/hess-5-225-2001>
- Uri, V., Lõhmus, K., Kiviste, A. et Aosaar, J. (2009). The dynamics of biomass production in relation to foliar and root traits in a grey alder (*Alnus incana* (L.) Moench) plantation on abandoned agricultural land. *Forestry: An International Journal of Forest Research*, 82(1), 61-74. <https://doi.org/10.1093/forestry/cpn040>
- US EPA. (1998). *Chapter 12: Metallurgical Industry, AP 42, Fifth Edition, Volume I*. <https://www3.epa.gov/ttn/chieff/ap42/ch12/>
- US EPA. (2015, 3 septembre). *National Recommended Water Quality Criteria - Aquatic Life Criteria Table* [data and tools]. <https://www.epa.gov/wqc/national-recommended-water-quality-criteria-aquatic-life-criteria-table>
- Uzu, G., Sobanska, S., Sarret, G., Muñoz, M. et Dumat, C. (2010). Foliar Lead Uptake by Lettuce Exposed to Atmospheric Fallouts. *Environmental Science & Technology*, 44(3), 1036-1042. <https://doi.org/10.1021/es902190u>
- Veillette, J. J. (1994). Evolution and paleohydrology of glacial Lakes Barlow and Ojibway. *Quaternary Science Reviews*, 13(9-10), 945-971. [https://doi.org/10.1016/0277-3791\(94\)90010-8](https://doi.org/10.1016/0277-3791(94)90010-8)
- Vesper, S. J. et Craig Weidensaul, T. (1978). Effects of cadmium, nickel, copper, and zinc on nitrogen fixation by soybeans. *Water, Air, and Soil Pollution*, 9(4), 413-422. <https://doi.org/10.1007/BF00213536>
- Vitt, D. H. (2006). Functional Characteristics and Indicators of Boreal Peatlands. Dans R. K. Wieder et D. H. Vitt (dir.), *Boreal Peatland Ecosystems* (p. 9-24). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-540-31913-9_2
- Wallén, B. et Malmer, N. (1995). Rate of carbon accumulation in hummocks and hollows. *Northern peatlands in global climate change. Academy of Finland, EDITA, Helsinki*, 262-268.
- Wan, J. S. H., Fazlıoğlu, F. et Bonser, S. P. (2019). Competitiveness of generalist plant populations at a mine site. *TURKISH JOURNAL OF BOTANY*, 43(2), 218-231.
- Warren, H. V., Delavault, R. E., & Barakso, J. (1968). The arsenic content of Douglas Fir as a guide to some gold, silver and base metal deposits. *Canadian Mining and Metallurgy Bulletin*, 61, 860-867.
- Warren, J. M., Hanson, P. J., Iversen, C. M., Kumar, J., Walker, A. P. et Wulfschleger, S. D. (2015). Root structural and functional dynamics in terrestrial biosphere models – evaluation and recommendations. *New Phytologist*, 205(1), 59-78. <https://doi.org/10.1111/nph.13034>
- Weiss, D., Shotyky, W., Appleby, P. G., Kramers, J. D. et Cheburkin, A. K. (1999). Atmospheric Pb Deposition since the Industrial Revolution Recorded by Five Swiss Peat Profiles: Enrichment

- Factors, Fluxes, Isotopic Composition, and Sources. *Environmental Science & Technology*, 33(9), 1340-1352. <https://doi.org/10.1021/es980882q>
- Wendling, M., Büchi, L., Amossé, C., Sinaj, S., Walter, A. et Charles, R. (2016). Influence of root and leaf traits on the uptake of nutrients in cover crops. *Plant and Soil*, 409(1), 419-434. <https://doi.org/10.1007/s11104-016-2974-2>
- Wiklund, J. A., Kirk, J. L., Muir, D. C. G., Gleason, A., Carrier, J. et Yang, F. (2020). Atmospheric trace metal deposition to remote Northwest Ontario, Canada: Anthropogenic fluxes and inventories from 1860 to 2010. *Science of The Total Environment*, 749, 142276. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142276>
- Williams, R. J. P. et Da Silva, J. F. (1999). *Bringing Chemistry to Life: From Matter to Man*. Oxford University Press.
- Wilson, B., Braithwaite, A. et Pyatt, F. B. (2005). An evaluation of procedures for the digestion of soils and vegetation from areas with metalliferous pollution. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 87(3), 335-344. <https://doi.org/10.1080/02772240500165570>
- Wong, H. K. T., Banic, C. M., Robert, S., Nejedly, Z. et Campbell, J. L. (Iain). (2006). In-stack and in-plume characterization of particulate metals emitted from a copper smelter. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 6(2-3), 131-137. <https://doi.org/10.1144/1467-7873/05-083>
- World Health Organization. (1996). *Trace elements in human nutrition and health*. World Health Organization.
- World Health Organization. (2017). *Guidelines for drinking-water quality: 4th edition, incorporating the 1st addendum* (4^e éd.).
- Xiao, J., Wang, L., Deng, L. et Jin, Z. (2019). Characteristics, sources, water quality and health risk assessment of trace elements in river water and well water in the Chinese Loess Plateau. *Science of The Total Environment*, 650, 2004-2012. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.322>
- Young, H. E., Ribe, J. H. et Wainwright, K. (1980). MR230: Weight Tables for Tree and Shrub Species in Maine, 230. https://digitalcommons.library.umaine.edu/aes_miscreports/19
- Yu, Z., Loisel, J., Brosseau, D. P., Beilman, D. W. et Hunt, S. J. (2010). Global peatland dynamics since the Last Glacial Maximum. *Geophysical Research Letters*, 37(13). <https://doi.org/10.1029/2010GL043584>
- Zdanowicz, C. M., Banic, C. M., Paktunc, D. A. et Kliza-Petelle, D. A. (2006). Metal emissions from a Cu smelter, Rouyn-Noranda, Québec: characterization of particles sampled in air and snow. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 6(2-3), 147-162. <https://doi.org/10.1144/1467-7873/05-089>
- Zhang, C., Qiao, Q., Appel, E. et Huang, B. (2012). Discriminating sources of anthropogenic heavy metals in urban street dusts using magnetic and chemical methods. *Journal of Geochemical Exploration*, 119-120, 60-75. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.06.014>
- Ziyae, A., Hirmas, D. R., Karimi, A., Kehl, M., Macpherson, G. L., Lakzian, A. et Roshanizarmehri, M. (2019). Geogenic and anthropogenic sources of potentially toxic elements in airborne dust in northeastern Iran. *Aeolian Research*, 41, 100540. <https://doi.org/10.1016/j.aeolia.2019.100540>

Annexe A. (Figure S1 – Supplement Information)

Figure S1. Kriging standard error maps of As, Cd, Cu and Pb interpolations from Figure 9.



Annexe B. (Table S1 – Supplement Information)

Table S1. Trace element concentration ($\mu\text{g g}^{-1}$) of in-house (*Sphagnum spp.* 0-3 cm top layer), certified reference material and analytical blanks. Concentrations were obtained by ICP-MS on HNO_3 TMG digestions. [Standard Deviation].

Trace element	Control material	Mean [\pm SD]	Median	Range
As	In-house ($n = 34$)	1.12 [0.20]	1.18	0.60 – 1.46
	OGS 1878P ($n = 24$)	6.53 [1.06]	5.89	5.61 – 8.63
	NIST RM 8412 ($n = 16$)	0.04 [0.02]	0.03	0.01 – 0.08
	Blank ($n = 34$)	0.20 [0.14]	0.16	0.05 – 0.45
Cd	In-house ($n = 34$)	0.49 [0.05]	0.49	0.40 – 0.63
	OGS 1878P ($n = 24$)	0.61 [0.03]	0.60	0.56 – 0.67
	NIST RM 8412 ($n = 16$)	0.20 [0.10]	0.16	0.09 – 0.49
	Blank ($n = 34$)	0.05 [0.03]	0.05	0.01 – 0.11
Cu	In-house ($n = 34$)	14.60 [2.85]	14.23	9.34 – 21.43
	OGS 1878P ($n = 24$)	147 [22]	131	122 – 187
	NIST RM 8412 ($n = 16$)	8.21 [2.15]	7.94	3.99 – 14.80
	Blank ($n = 34$)	4.66 [3.78]	4.29	0.63 – 9.80
Pb	In-house ($n = 34$)	9.61 [0.86]	9.48	7.47 – 12.23
	OGS 1878P ($n = 24$)	72.81 [5.66]	71.08	66 – 89
	NIST RM 8412 ($n = 16$)	3.04 [2.17]	2.49	1.27 – 10.73
	Blank ($n = 34$)	1.77 [0.73]	3.16	0.68 – 4.15

Annexe C. (Table S2 – Supplement Information)

Table S2. Average biomass proportion of plant components based on the multiple data found in the literature. A: aboveground biomass, B: belowground biomass, L: leaves, B: shoots.

Species	A/B	L/B	% Roots	% Shoots	% Leaves	References
<i>Chamaedaphne calyculata</i>	0.54	0.36	65	26	9	Grigal et al. (1985) Sims and Stewart (1979) Dyck and Shay (1999) Moore et al. (2002) Murphy et al. (2009)
<i>Rhododendron groenlandicum</i>	0.91	0.64	52	30	18	Grigal et al. (1985) Sims and Stewart (1979) Dyck and Shay (1999) Moore et al. (2002) Murphy et al. (2009)
<i>Picea mariana</i>	0.57	0.90	64	25	11	Grigal et al. (1985) Dyck and Shay (1999)
<i>Alnus incana</i>	3.66	0.66	21	66	13	Young et al. (1980) Rytter (1989) Dyck and Shay (1999) Uri et al. (2009) Aosaar et al. (2013) Bārdulis et al. (2015) Rytter and Rytter (2016)

Annexe D. Variables environnementales des 54 sites d'étude.

Table AD. Environmental variables and their standard deviation (\pm) across all sites: Smelter (distance in km and orientation of every bogs from the smelter) area of each bogs (km²), FCD (Forest Cover Density, 1:5), WTD (Water Table Depth, cm), DBD (Dry Bulk Density, g cm⁻³), C (Total carbon in *S. fuscum*, %), N (Total nitrogen in *S. fuscum*, %), P (Total phosphorus in *S. fuscum*, $\mu\text{g g}^{-1}$), Ti (titanium in *S. fuscum*, $\mu\text{g g}^{-1}$).

Bog ID	Latitude	Longitude	Smelter	Area	FCD	WTD	DBD	pH	C	N	P	Ti
1	48.0884	-78.6561	31 SE	163	1	15 \pm 5	0.014 \pm 0.007	4.04 \pm 0.06	44 \pm 0.09	0.67 \pm 0.03	402 \pm 94	2.67 \pm 0.23
2	48.1824	-78.6567	27 SE	10	2	29 \pm 3	0.013 \pm 0.005	3.86 \pm 0.01	44 \pm 0.56	0.8 \pm 0.05	490 \pm 107	1.66 \pm 0.64
3	48.2111	-78.7796	18 SE	81	3	26 \pm 7	0.018 \pm 0.011	3.76 \pm 0.02	44 \pm 0.69	0.68 \pm 0.13	362 \pm 59	4.24 \pm 2.00
4	48.2430	-78.7115	23 NE	88	2	21 \pm 4	0.015 \pm 0.006	3.97 \pm 0.05	44 \pm 0.41	0.83 \pm 0.24	555 \pm 271	1.30 \pm 0.76
5	48.2481	-78.6362	28 NE	113	2	22 \pm 13	0.013 \pm 0.003	3.94 \pm 0.08	45 \pm 0.03	0.75 \pm 0.09	494 \pm 78	2.72 \pm 2.11
6	48.2354	-78.6469	28 NE	19	2	15 \pm 8	0.011 \pm 0.001	4.08 \pm 0.04	45 \pm 0.10	0.83 \pm 0.10	480 \pm 108	3.85 \pm 1.96
7	48.1583	-78.7979	18 SE	40	1	19 \pm 19	0.010 \pm 0.002	3.78 \pm 0.10	44 \pm 0.27	0.85 \pm 0.09	505 \pm 118	1.83 \pm 0.37
8	48.2055	-78.8255	15 SE	59	3	20 \pm 7	0.012 \pm 0.000	3.67 \pm 0.06	44 \pm 0.27	0.71 \pm 0.05	458 \pm 124	4.27 \pm 1.14
9	48.2623	-78.8422	13 NE	45	1	10 \pm 9	0.011 \pm 0.002	3.90 \pm 0.03	45 \pm 0.15	0.79 \pm 0.05	479 \pm 150	2.40 \pm 0.44
10	48.2474	-78.8421	13 NE	40	1	38 \pm 27	0.009 \pm 0.001	4.12 \pm 0.13	44 \pm 0.51	1.01 \pm 0.13	554 \pm 66	2.16 \pm 0.68
11	48.1654	-78.4634	42 SE	431	1	5 \pm 1	0.015 \pm 0.006	4.06 \pm 0.06	45 \pm 0.21	0.99 \pm 0.10	530 \pm 52	1.90 \pm 0.58
12	48.0869	-78.4835	43 SE	42	2	12 \pm 1	0.013 \pm 0.002	3.84 \pm 0.01	45 \pm 0.42	0.73 \pm 0.08	447 \pm 47	2.32 \pm 1.02
13	48.0720	-78.4837	44 SE	63	2	22 \pm 8	0.011 \pm 0.002	3.94 \pm 0.07	44 \pm 0.71	0.82 \pm 0.08	526 \pm 94	1.96 \pm 0.89
14	48.1428	-78.6489	29 SE	99	2	26 \pm 27	0.010 \pm 0.003	3.93 \pm 0.13	44 \pm 0.48	0.78 \pm 0.15	474 \pm 49	1.29 \pm 0.14
15	48.1326	-78.6059	33 SE	25	1	10 \pm 9	0.011 \pm 0.002	3.99 \pm 0.06	45 \pm 0.27	0.77 \pm 0.01	368 \pm 24	1.69 \pm 0.27
16	48.2224	-78.7569	19 SE	173	1	29 \pm 19	0.016 \pm 0.010	3.87 \pm 0.02	44 \pm 0.22	0.69 \pm 0.11	492 \pm 125	2.21 \pm 0.49
17	48.3493	-79.0249	13 NW	2	2	42 \pm 8	0.012 \pm 0.004	4.07 \pm 0.10	44 \pm 0.24	0.86 \pm 0.07	458 \pm 75	3.38 \pm 1.07
18	48.3653	-78.8376	20 NE	15	3	22 \pm 6	0.013 \pm 0.007	4.01 \pm 0.07	44 \pm 0.71	0.84 \pm 0.21	475 \pm 204	5.62 \pm 4.50
19	48.3434	-78.7105	26 NE	17	3	21 \pm 21	0.014 \pm 0.005	3.85 \pm 0.07	44 \pm 0.28	0.62 \pm 0.17	412 \pm 104	4.19 \pm 2.08
20	48.3059	-78.8073	18 NE	4	3	14 \pm 9	0.013 \pm 0.006	4.00 \pm 0.21	45 \pm 0.36	0.64 \pm 0.06	368 \pm 52	1.92 \pm 0.98
21	48.2734	-78.8206	15 NE	9	1	29 \pm 23	0.012 \pm 0.004	4.02 \pm 0.08	45 \pm 0.30	0.83 \pm 0.12	490 \pm 79	1.86 \pm 0.03
22	48.3814	-78.861	20 NE	15	4	42 \pm 10	0.011 \pm 0.001	4.25 \pm 0.28	45 \pm 0.88	0.76 \pm 0.05	413 \pm 30	4.22 \pm 2.40
23	48.4072	-78.6912	31 NE	15	2	16 \pm 11	0.009 \pm 0.002	3.98 \pm 0.15	44 \pm 0.44	0.72 \pm 0.14	406 \pm 65	2.62 \pm 0.69
24	48.3890	-78.6307	33 NE	22	3	27 \pm 3	0.015 \pm 0.003	3.93 \pm 0.13	44 \pm 0.77	0.74 \pm 0.12	530 \pm 93	2.52 \pm 0.90
25	48.4135	-78.6000	37 NE	42	2	15 \pm 6	0.014 \pm 0.001	3.97 \pm 0.07	44 \pm 0.11	0.58 \pm 0.08	345 \pm 25	1.48 \pm 0.93

Table AD (concluded)

Bog ID	Latitude	Longitude	Smelter	Area	FCD	WTD	DBD	pH	C	N	P	Ti
26	48.3430	-78.6074	33 NE	12	3	27 ± 12	0.016 ± 0.004	3.82 ± 0.11	44 ± 0.18	0.76 ± 0.11	475 ± 162	1.82 ± 0.11
27	48.2905	-78.6661	27 NE	12	3	31 ± 9	0.020 ± 0.004	3.95 ± 0.05	45 ± 0.5	0.67 ± 0.13	414 ± 24	1.71 ± 0.19
28	48.3525	-78.6108	33 NE	21	3	34 ± 3	0.019 ± 0.019	3.96 ± 0.04	44 ± 0.27	0.71 ± 0.23	449 ± 199	2.03 ± 0.81
29	48.3397	-78.6324	31 NE	100	2	19 ± 11	0.018 ± 0.002	3.92 ± 0.09	45 ± 0.19	0.69 ± 0.22	431 ± 124	1.39 ± 0.45
30	48.3204	-78.6305	30 NE	58	3	23 ± 7	0.013 ± 0.002	4.22 ± 0.16	44 ± 0.15	0.78 ± 0.14	473 ± 110	1.46 ± 0.92
31	48.2633	-78.6000	31 NE	26	3	28 ± 15	0.014 ± 0.002	4.06 ± 0.13	44 ± 0.24	0.67 ± 0.13	356 ± 102	2.77 ± 1.20
32	48.2742	-78.5941	32 NE	53	2	30 ± 7	0.016 ± 0.006	3.96 ± 0.01	45 ± 0.25	0.74 ± 0.06	436 ± 41	1.48 ± 0.70
33	48.2813	-78.5732	33 NE	14	2	23 ± 6	0.021 ± 0.010	3.94 ± 0.08	45 ± 0.32	0.79 ± 0.04	583 ± 111	1.03 ± 1.03
34	48.2672	-78.5812	33 NE	17	2	33 ± 8	0.014 ± 0.003	3.86 ± 0.01	45 ± 0.45	0.83 ± 0.12	579 ± 177	1.31 ± 0.75
35	48.4176	-78.8915	22 NE	146	3	12 ± 10	0.020 ± 0.009	4.03 ± 0.16	45 ± 0.13	0.66 ± 0.07	462 ± 78	0.79 ± 0.55
36	48.4302	-78.9066	23 NE	22	3	25 ± 1	0.017 ± 0.008	4.32 ± 0.14	44 ± 0.20	0.82 ± 0.09	484 ± 73	1.68 ± 0.85
37	48.4478	-78.8945	25 NE	18	4	38 ± 9	0.016 ± 0.005	4.35 ± 0.28	45 ± 0.24	0.6 ± 0.06	418 ± 57	3.10 ± 0.98
38	48.4479	-78.7666	30 NE	6	2	34 ± 4	0.019 ± 0.003	3.95 ± 0.12	45 ± 0.12	0.71 ± 0.04	408 ± 42	2.44 ± 0.68
39	48.4901	-78.7301	35 NE	4	2	37 ± 7	0.013 ± 0.005	3.96 ± 0.09	45 ± 0.12	0.8 ± 0.19	503 ± 158	1.05 ± 0.38
40	48.5757	-78.6626	46 NE	2	3	30 ± 14	0.016 ± 0.008	4.42 ± 0.38	40 ± 8.11	0.68 ± 0.1	546 ± 94	1.31 ± 0.63
41	48.5486	-78.6588	44 NE	29	2	32 ± 6	0.021 ± 0.008	3.91 ± 0.04	45 ± 0.45	0.72 ± 0.16	447 ± 160	1.85 ± 0.38
42	48.0264	-78.7526	30 SE	103	2	13 ± 2	0.011 ± 0.002	4.05 ± 0.11	45 ± 0.16	0.72 ± 0.09	428 ± 86	1.97 ± 0.84
43	48.2087	-78.5089	38 SE	47	2	37 ± 7	0.015 ± 0.003	3.97 ± 0.08	45 ± 0.05	0.84 ± 0.08	459 ± 76	2.74 ± 0.88
44	48.1263	-78.4818	42 SE	73	1	19 ± 6	0.016 ± 0.003	3.92 ± 0.01	45 ± 0.29	0.67 ± 0.1	393 ± 37	1.57 ± 0.50
45	47.9638	-78.6292	42 SE	27	3	28 ± 16	0.015 ± 0.004	4.61 ± 0.34	45 ± 0.11	0.72 ± 0.13	388 ± 66	2.37 ± 0.64
46	48.4275	-78.8196	26 NE	24	3	46 ± 8	0.018 ± 0.005	3.98 ± 0.09	45 ± 0.21	0.7 ± 0.03	498 ± 106	2.14 ± 0.86
47	48.3671	-78.7444	25 NE	14	3	42 ± 11	0.024 ± 0.003	3.88 ± 0.06	45 ± 0.34	0.77 ± 0.13	516 ± 145	1.79 ± 1.63
48	48.4604	-78.9391	26 NE	5	2	43 ± 8	0.013 ± 0.001	3.97 ± 0.01	46 ± 0.54	0.8 ± 0.07	481 ± 81	2.48 ± 1.24
49	48.1653	-78.8206	17 SE	105	2	40 ± 1	0.013 ± 0.004	4.03 ± 0.09	45 ± 0.28	0.7 ± 0.02	460 ± 34	1.19 ± 0.11
50	48.0243	-78.5783	40 SE	59	1	33 ± 8	0.022 ± 0.012	4.00 ± 0.07	45 ± 0.53	0.68 ± 0.16	351 ± 107	2.68 ± 0.45
51	48.2188	-78.7202	22 SE	11	2	17 ± 2	0.018 ± 0.015	3.82 ± 0.14	45 ± 0.53	0.76 ± 0.1473	513 ± 79	1.62 ± 0.66
52	48.4178	-78.9237	22 NE	6	2	32 ± 12	0.028 ± 0.011	4.66 ± 0.88	44 ± 0.21	0.82 ± 0.0666	784 ± 57	2.13 ± 0.20
53	48.2830	-78.9046	10 NE	6	1	22 ± 6	0.034 ± 0.024	4.02 ± 0.14	43 ± 0.07	0.62 ± 0.1767	781 ± 260	21.79 ± 8.54
54	48.1854	-78.9454	8 SE	22	1	19 ± 5	0.017 ± 0.017	3.96 ± 0.27	44 ± 0.44	0.65 ± 0.1818	819 ± 267	0.75 ± 0.36

Annexe E. Concentrations en ET au sein des 54 sites d'étude.

Table AE. Arsenic (As), cadmium (Cd), copper (Cu), and lead (Pb) concentration ($\mu\text{g g}^{-1}$) and their standard deviation (\pm) in *S. fuscum* top layer (0-3 cm) across all sites.

Bog ID	Latitude	Longitude	As	Cd	Cu	Pb
1	48.0884	-78.6561	0.4006 \pm 0.09	0.0966 \pm 0.02	10.6299 \pm 1.02	3.615 \pm 1.9
2	48.1824	-78.6567	0.2461 \pm 0.15	0.1051 \pm 0.03	7.8312 \pm 1.98	2.1084 \pm 0.87
3	48.2111	-78.7796	0.7963 \pm 0.39	0.3328 \pm 0.31	16.7024 \pm 4.97	14.1152 \pm 17.22
4	48.243	-78.7115	0.3373 \pm 0.1	0.1545 \pm 0.06	10.0829 \pm 0.62	2.5027 \pm 0.97
5	48.2481	-78.6362	0.364 \pm 0.21	0.1127 \pm 0.01	9.2946 \pm 2.54	2.3109 \pm 0.4
6	48.2354	-78.6469	0.2587 \pm 0.12	0.0972 \pm 0.01	9.0714 \pm 1.61	3.7591 \pm 2.58
7	48.1583	-78.7979	0.6195 \pm 0.15	0.2816 \pm 0.17	23.6023 \pm 8.48	5.1561 \pm 4
8	48.2055	-78.8255	0.7969 \pm 0.34	0.389 \pm 0.19	20.7117 \pm 4.27	11.5828 \pm 10.83
9	48.2623	-78.8422	0.6014 \pm 0.14	0.2513 \pm 0.03	21.4586 \pm 3.65	3.883 \pm 0.71
10	48.2474	-78.8421	0.692 \pm 0.04	0.2533 \pm 0.05	17.0096 \pm 3.17	3.5074 \pm 0.53
11	48.1654	-78.4634	0.1856 \pm 0.05	0.0679 \pm 0.02	4.9487 \pm 0.94	1.7389 \pm 0.91
12	48.0869	-78.4835	0.1474 \pm 0.05	0.0608 \pm 0.01	3.5533 \pm 1.1	0.75 \pm 0.56
13	48.072	-78.4837	0.1795 \pm 0.07	0.0866 \pm 0.03	4.5899 \pm 1.31	1.1791 \pm 0.4
14	48.1428	-78.6489	0.1976 \pm 0.08	0.1391 \pm 0.11	5.591 \pm 0.51	2.0386 \pm 1.49
15	48.1326	-78.6059	0.2294 \pm 0.05	0.0919 \pm 0.01	5.1753 \pm 0.2	1.2849 \pm 0.73
16	48.2224	-78.7569	0.5188 \pm 0.1	0.2109 \pm 0.11	13.3739 \pm 1.83	3.2642 \pm 1.14
17	48.3493	-79.0249	0.8881 \pm 0.46	0.5498 \pm 0.42	38.6481 \pm 17.09	9.2362 \pm 7.78
18	48.3653	-78.8376	0.6425 \pm 0.2	0.4045 \pm 0.12	17.0587 \pm 2.74	4.2468 \pm 0.32
19	48.3434	-78.7105	0.3823 \pm 0.08	0.1822 \pm 0.11	13.2382 \pm 5.91	2.6192 \pm 0.26
20	48.3059	-78.8073	0.5292 \pm 0.15	0.2355 \pm 0.03	17.3166 \pm 5.21	3.4926 \pm 1.76
21	48.2734	-78.8206	0.6932 \pm 0.22	0.1916 \pm 0.08	16.1017 \pm 0.85	2.6556 \pm 0.62
22	48.3814	-78.8610	0.4726 \pm 0.22	0.2427 \pm 0.08	18.1542 \pm 3.29	3.5473 \pm 1.61
23	48.4072	-78.6912	0.3223 \pm 0.05	0.1564 \pm 0.06	8.4365 \pm 0.12	2.0716 \pm 0.34
24	48.389	-78.6307	0.2364 \pm 0.06	0.1439 \pm 0.04	6.9315 \pm 1.01	1.0128 \pm 0.59
25	48.4135	-78.6000	0.1614 \pm 0.05	0.1326 \pm 0.07	5.4505 \pm 1.87	13.5386 \pm 21.31
26	48.343	-78.6074	0.2493 \pm 0.08	0.1247 \pm 0.01	5.4744 \pm 0.49	1.1716 \pm 0.4
27	48.2905	-78.6661	0.2109 \pm 0.03	0.1345 \pm 0.02	8.03 \pm 1.37	2.5895 \pm 0.11
28	48.3525	-78.6108	0.1886 \pm 0.02	0.1648 \pm 0.01	5.5947 \pm 2.04	1.3557 \pm 0.51
29	48.3397	-78.6324	0.1887 \pm 0.12	0.0899 \pm 0.01	5.9717 \pm 0.91	1.3982 \pm 0.47
30	48.3204	-78.6305	0.2001 \pm 0.13	0.1727 \pm 0.06	6.8121 \pm 2.16	1.8529 \pm 0.81
31	48.2633	-78.6000	0.3349 \pm 0.09	0.1172 \pm 0.06	5.821 \pm 1.63	1.5743 \pm 0.42
32	48.2742	-78.5941	0.1952 \pm 0.05	0.0664 \pm 0	5.1911 \pm 1.05	1.0579 \pm 0.13
33	48.2813	-78.5732	0.1 \pm 0.05	0.0761 \pm 0.02	5.6057 \pm 3.19	1.0823 \pm 0.46
34	48.2672	-78.5812	0.1446 \pm 0.05	0.0874 \pm 0.05	4.829 \pm 0.89	1.4137 \pm 0.74
35	48.4176	-78.8915	0.3069 \pm 0.18	0.1398 \pm 0.04	14.5115 \pm 3.01	2.0802 \pm 0.72

Table AE (concluded)

Bog ID	Latitude	Longitude	As		Cd		Cu		Pb		
36	48.4302	-78.9066	0.5306	± 0.06	0.2355	± 0.08	18.0319	± 3.48	3.3762	± 2.76	
37	48.4478	-78.8945	0.464	± 0.03	0.2054	± 0.1	20.7162	± 4.99	3.1403	± 1.24	
38	48.4479	-78.7666	0.2895	± 0.04	0.1716	± 0.03	10.107	± 1.71	2.1016	± 0.63	
39	48.4901	-78.7301	0.1334	± 0.02	0.298	± 0.15	5.2958	± 0.31	1.606	± 0.25	
40	48.5757	-78.6626	0.096	± 0.02	0.0497	± 0.02	3.915	± 0.41	0.708	± 0.32	
41	48.5486	-78.6588	0.1324	± 0.01	0.0475	± 0.01	4.5672	± 1.01	1.0446	± 0.66	
42	48.0264	-78.7526	0.2695	± 0.06	0.0442	± 0.01	8.1393	± 2.46	1.6311	± 0.88	
43	48.2087	-78.5089	0.1956	± 0.07	0.0565	± 0.04	5.3819	± 1.59	1.8486	± 1.69	
44	48.1263	-78.4818	0.1511	± 0.04	0.0978	± 0.05	2.844	± 0.55	1.1506	± 0.7	
45	47.9638	-78.6292	0.3081	± 0.06	0.0889	± 0.02	11.1343	± 4.73	2.7102	± 1.85	
46	48.4275	-78.8196	0.5972	± 0.53	0.2109	± 0.1	16.4694	± 8.13	3.2624	± 2	
47	48.3671	-78.7444	0.5494	± 0.29	0.1713	± 0.06	11.7622	± 1.73	2.0715	± 0.67	
48	48.4604	-78.9391	0.5058	± 0.43	0.276	± 0.17	9.9881	± 2.52	3.3366	± 2.12	
49	48.1653	-78.8206	0.5749	± 0.19	0.1781	± 0.04	21.4513	± 5.59	4.0835	± 3.25	
50	48.0243	-78.5783	0.2562	± 0.04	0.0898	± 0.02	9.898	± 2.2	1.0854	± 0.41	
51	48.2188	-78.7202	0.4	± 0.1592	0.1371	± 0.055	7.8294	± 0.5782	1.9345	± 0.8141	
52	48.4178	-78.9237	0.34	± 0.054	0.3568	± 0.1713	18.4679	± 4.4556	5.8585	± 3.3746	
53	48.2830	-78.9046	0.7021	± 0.2048	0.5379	± 0.0432	34.908	± 4.5415	7.6333	± 0.9154	
54	48.1854	-78.9454	0.499	± 0.2807	0.5123	± 0.1237	20.4406	± 7.6119	4.412	± 1.8153	

Annexe F. Photos des sites de recherche

Site 50



Site 11



Site 33





Site 29



Site 26 (*Sphagnum fuscum*)



Site 25



Site 24

