

Université de Montréal

par Simone Caron

**Biogéochimie des éléments traces dans les podzols :
une étude comparative selon l'âge des forêts**

Département de géographie
Faculté des Arts et Science

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

Décembre 2022

©Simone Caron, 2022

Résumé

Cette étude repose sur une analyse comparative des distributions d'éléments traces (ET) dans les podzols de deux forêts adjacentes qui se distinguent principalement par leur régime de perturbation. La forêt du site de l'Île a été protégée des perturbations majeures pendant plusieurs siècles, tandis que le site du Versant a subi un feu majeur il y a 100 ans. Bien qu'ils aient évolué à partir du même matériel parental et sous les mêmes conditions climatiques et topographiques, les sols de ces deux sites présentent des différences marquées au niveau de leur morphologie et de leurs propriétés chimiques. Notamment, le sol de l'Île, qui est dominée par des conifères, a un pH significativement plus faible dans l'entièreté du profil, un horizon B podzolique qui contient significativement plus d'oxydes de fer cristallin et des horizons organiques quatre fois plus épais en comparaison au sol du Versant, un peuplement de feuillus. L'objectif de ce projet de recherche était alors de démontrer comment les différentes conditions biogéochimiques affectent la rétention et la mobilisation des ET et plus spécifiquement, comment l'âge des forêts affecte le cycle des ET à travers son influence sur la pédogénèse. Dans chacun des deux sites, quatre pédons ont été creusés puis tous leurs horizons de sol ont été échantillonnés (total de 79 échantillons) afin de mesurer leurs concentrations extraites à l'acides et solubles dans l'eau en As, Cd, Cu, Pb, V et Zn.

Les différences majeures entre les deux sites se trouvaient surtout dans les horizons organiques, où les concentrations totales de tous les ET étaient significativement plus élevées sur le Versant. Un cyclage biologique accru sur le Versant, par la présence de feuillus, dont *Betula alleghaniensis*, explique en partie les concentrations élevées dans la couche d'humus, particulièrement pour le Cd, le Cu et le Zn, dont les concentrations étaient jusqu'à 5 fois plus élevées dans l'horizon F du Versant. Cependant, le pourcentage d'ET en solution était significativement plus élevé sur l'Île pour tous les ET, à l'exception de l'As. Le très faible pH de l'Île a contribué à la mobilisation de ces ET. La rétention de Cd et de Zn était plus sensible à la variation de pH que les autres ET. Une quantité significative de Zn a été lessivée en dehors du profil de la forêt non-perturbée, car le stock total du profil de sol en Zn (mg/m^2 par cm d'épaisseur) y est 4.5 fois plus faible que sur le Versant. Cette étude soulève l'impact direct et indirect de la dynamique de la végétation sur la pédogénèse et sur le cycle des ET dans les podzols.

Mots-clés : Éléments traces, podzols, pH du sol, cyclage biologique, régime de perturbation, matière organique

Abstract

This study is based on a comparative analysis of the distribution of trace elements (TE) in the podzolic soils of two adjacent forested sites that distinguish themselves based on their disturbance regime. The Island site was sheltered from major disturbances for several centuries, whereas a stand-replacing wildfire burned the area 100 years ago on the Hillslope site. Even though the soils of both sites developed from the same parent material and under the same climatic and topographic conditions, they display major morphological and chemical differences. The Island is a coniferous stand that has a significantly lower soil pH through the entire profile, a podzolic B horizon that contains significantly more crystalline iron oxide and organic horizons that are four times thicker than at the Hillslope, a deciduous stand. The objective of this research is to demonstrate how different biogeochemical conditions affect the retention and mobilisation of TE and more specifically how stand age influences the cycling of TE in soils through its impact on pedogenesis. In each site, four soil profiles were dug and all their horizons were sampled (total of 79 samples) in order to measure their acid-extracted and water-soluble concentrations of As, Cd, Cu, Pb, V and Zn.

Major differences between the two sites are mainly found in organic horizons, where acid-extracted TE concentrations were significantly greater on the Hillslope. The enhanced biocycling caused by deciduous trees including *Betula alleghaniensis* contributed to the high concentrations in the humus layer of the Hillslope, especially of Cd, Cu and Zn, which were 5 times higher in the F horizon compared to the Island. Also, a higher percentage of TE was soluble on the Island for all TE, except for As. The solubilisation of TE was associated to the low soil pH of the older stand. Cd and Zn retention were more sensible to pH variation than other TE. A significant quantity of Zn was leached outside of the soil profile on the Island since the summed Zn content of the entire profile (mg Zn /m² surface /cm thickness) was 4.5 times lower than on the Hillslope. This study highlights the direct and indirect impacts of vegetation on soil genesis and TE cycling in podzols.

Keywords: Trace elements, podzols, soil pH, biocycling, disturbance regime, organic matter

Table des matières

Résumé	i
Abstract	ii
Liste des abréviations	viii
Remerciements	ix
Introduction générale.....	1
Chapitre 1. Revue de littérature.....	3
1. Comportement des éléments traces dans les sols	3
1.1. Sources	4
1.2. Formes.....	5
1.3. Rétention et mobilisation	5
1.4. Distribution d'éléments traces dans les profils des podzols	9
2. Évolution des forêts en fonction de leur âge	13
2.1. Changements de composition végétale.....	13
2.2. Acidification du sol.....	14
2.3. Accumulation de matière organique	15
Chapitre 2. Article scientifique	19
Avant-propos	19
Abstract	19
Introduction	20
Methodology	22
Study site	22
Field sampling.....	24
Vegetation survey.....	24
Laboratory analyses.....	25
Statistical analyses.....	27
Results	28
1. Chemical properties and TE distribution in soil profiles	28
Chemical properties.....	28
Trace element concentration	29
Total trace element content	32
2. Differential impact of vegetation on TE	35

Organic horizons	35
Mineral horizons	36
Discussion	38
Soil chemistry and morphology	38
Processes affecting TE distribution in the soil profiles.....	39
Biocycling	39
Effect of soil pH and DOC on TE retention.....	40
Atmospheric deposition.....	44
Conclusion.....	45
Chapitre 3. Discussion générale	47
Principales découvertes	47
Retombées du projet et perspectives de recherches	48
Conclusion générale	51
Références	52
Annexes.....	68

Liste des figures

Figure I. Flux et transferts d'éléments traces à partir du sol vers d'autres compartiments des écosystèmes terrestres et aquatiques.....	1
Figure II. Solubilité (exprimée en mobilité relative) de certains éléments traces en fonction du pH du sol.....	6
Figure III. Processus de podzolisation selon la théorie des fulvates modifiée.....	10
Figure IV. Cyclage biologique des éléments traces	12
Figure V. Évolution modélisée de la surface basale des espèces arborescentes dominantes d'une forêt boréale mixte en fonction du temps écoulé depuis le dernier feu.....	14
Figure 1 – Topographic map of the two study sites: the Island and the Hillslope.....	22
Figure 2 – Box and whiskers plots of soil acid-extractable trace element (TE) concentration (mg/kg, dry mass), organic C concentration (C_{org} , g kg ⁻¹ , dry mass) and pH in water in the horizons of the four profiles of the Island versus the four profiles of the Hillslope sites, respectively.....	30
Figure 3 – Box and whiskers plots of acid-extractable trace element (TE) content (g per horizon group for a surface of 1m ²) and C_{org} content (kg per horizon group for a surface of 1m ²) of the four soil profiles of the Island and the Hillslope, respectively.....	33
Figure 4 – Box and whiskers plots of acid-extractable trace element (TE) content normalised for soil thickness (mg TE/cm soil/m ² per horizon group), C_{org} content normalised for soil thickness (kg C/cm soil/m ² per horizon group) and thickness of horizon groups (cm) for the four soil profiles of the Island and the Hillslope sites, respectively.....	34
Figure 5 – Type 2 redundancy analysis (RDA) showing the relationships between environmental variables (blue) and acid-extractable or water-soluble trace element concentrations (red) in the organic horizons (L, F, and H) of the Island (circles, $n = 12$) and the Hillslope (triangles, $n = 12$) sites for a) Cd, Cu and Zn and b) As, Pb and V.....	36
Figure 6 – Type 2 redundancy analysis (RDA) showing the relationship between environmental variables (blue) and acid-extractable Cd, Cu and Zn concentrations (red) in the mineral horizons of a) the Island (circles, $n = 26$) and b) the Hillslope (triangles, $n = 27$) sites.....	37
Figure 7 – Type 2 redundancy analysis (RDA) showing the relationship between environmental variables (blue) and acid-extractable or water-soluble As, Pb and V concentrations (red) in the mineral horizons of a) the Island (circles, $n = 26$) and b) the Hillslope (triangles, $n = 27$) sites.....	38
Figure 8 – Schematic of the major biogeochemical processes impacting the profile distribution of the trace elements (TE) Cd, Cu and Zn on the Island and the Hillslope sites.....	42

Figure 9 – Schematic of the major biogeochemical processes impacting the profile distribution of the trace elements (TE) As, Pb and V on the Island and the Hillslope sites.....45

Liste des tableaux

Tableau I. Concentration létale d'élément trace résultant en 50% de la mortalité ([LC50] mg L ⁻¹) et limite de confiance (CL) chez <i>Hyalella</i> après une semaine dans l'eau douce et dans l'eau du robinet.....	4
Table 1 – Allometric equations used to estimate the dry foliar biomass (kg per tree) of each tree species.....	25
Table 2 – Detection limit of TE (ug L ⁻¹).....	26
Table 3 – Mean (± standard variation) soil chemical properties in the horizons of the four profiles of the Island and the Hillslope sites.....	28
Table 4 – Mean (± standard variation) acid-extractable (mg kg ⁻¹ , dry mass) and water-soluble (µg kg ⁻¹ , dry mass) trace element (TE) concentrations in the horizons of the four soil profiles of the Island and the Hillslope sites.....	31
Table 5 – Mean ratio of water-soluble to acid-extractable trace element concentration (TE _w : TE, %) in the soil horizon groups of the Island and the Hillslope.....	32

Liste des abréviations

Al_{amo}: Oxyde d'aluminium inorganique amorphe

Al_{MO}: Oxyde d'aluminium associé à la matière organique (extrait au Na-pyrophosphate)

As : Arsenic

As_w : Arsenic soluble dans l'eau

Cd : Cadmium

Cd_w : Cadmium soluble dans l'eau

CEC : Capacité d'échange cationique

C_{org} : Carbone organique

Cu : Cuivre

Cu_w : Cuivre soluble dans l'eau

DOC : Carbone organique dissout

ET : Éléments traces

ET_w : Éléments traces solubles dans l'eau

Fe_{amo} : Oxyde de fer inorganique amorphe

Fe_{cris}: Oxyde de fer cristallin

Fe_{MO}: Oxyde de fer associé à la matière organique (extrait au Na-pyrophosphate)

MANOVA : Analyse multivariée de variance

MO : Matière organique

OM : *Organic matter* (pour matière organique)

Pb : Plomb

Pb_w : Plomb soluble dans l'eau

RDA : Analyse de redondance

SBL : Station de biologie des Laurentides

Si_{amo}: Oxyde de silice inorganique amorphe

TE : *Trace elements* (pour éléments traces)

TE_w : *Water-soluble trace elements* (pour éléments traces solubles dans l'eau)

V : Vanadium

V_w : Vanadium soluble dans l'eau

Zn : Zinc

Zn_w : Zinc soluble dans l'eau

Remerciements

Je tiens à d'abord à remercier mon directeur de recherche, François Courchesne. Merci infiniment pour ton temps et pour tes bons conseils. Merci d'avoir toujours été attentionné et de m'avoir fourni le soutien et les ressources qui m'ont permis de réaliser ce projet. J'ai beaucoup apprécié nos échanges et j'ai énormément appris au cours de ces dernières années, alors je suis extrêmement reconnaissante de t'avoir eue comme directeur dans mon projet Honor et pour ma maîtrise. Merci pour tout, François!

Je tiens aussi à dire un immense merci à Charlotte Solocha, qui a beaucoup contribué aux analyses en laboratoire. J'ai vraiment apprécié ton aide en labo et sur le terrain ainsi que toutes les belles discussions qui ont rendues les analyses d'échantillons très agréables, même lorsque ça finissait tard le soir! Tu m'as beaucoup aidé dans mon projet et je garde des beaux souvenirs du laboratoire et de la SBL, gros merci Charlotte! Merci encore à Charlotte et aussi à Max qui ont participé à l'échantillonnage des sols à la SBL avant que je commence ce projet.

Malgré la pandémie, les cours en ligne et les couvre-feux, j'ai passé deux très belles années de maîtrise. Alors merci à tous ceux que j'ai rencontré pendant mon parcours à l'UdeM et à ma gang d'amis de l'extérieur, vous avez tous contribué à illuminer mon quotidien. Merci spécial à Anouk pour nos sessions d'escalade, ça m'a fait du bien de prendre des pauses d'ordinateur pour faire du sport! À mon amie de toujours, Aude, merci pour le support et pour tous les beaux moments qu'on passe ensemble. Et Akim, avec toi on ne s'est jamais ennuyé, même confinés ensemble dans un 3 et demi pendant des mois! Je suis tellement contente de t'avoir dans ma vie, merci d'être toujours là pour m'appuyer dans mes projets et pour tout le bonheur et l'inspiration que tu m'apportes

Introduction générale

L'intérêt pour l'étude des éléments traces (ET) dans l'environnement, l'agriculture et les sciences de la santé s'est surtout développé au cours des cinquante dernières années, animé par une inquiétude croissante que posent les concentrations élevées en ET d'origine anthropique (Davies, 1992). Notamment, la maladie Itai-Itai provoquée par la pollution de cadmium dans les sols au Japon a éveillé les consciences face aux dangers de certains métaux (Senesil, 1999). Il est maintenant connu que les ET peuvent causer des problèmes de santé graves, tels que la perturbation de certains organes, et ce, même à très faible concentration (Anderson & al., 2005). La contamination du sol en ET peut entraîner des répercussions sur le reste de l'environnement et la santé humaine, soit par leur assimilation par les plantes et leur transfert dans la chaîne alimentaire ainsi que par la contamination des eaux de surface et des eaux souterraines (Figure I).

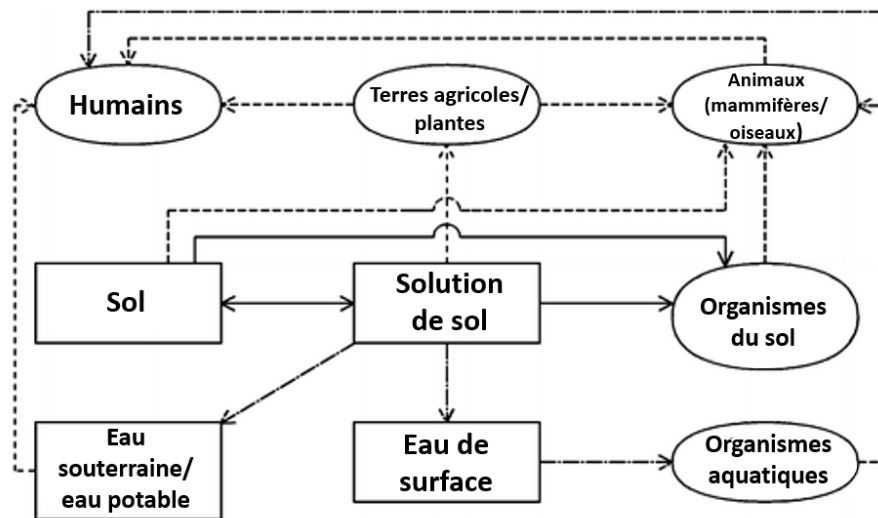


Figure I – Flux et des transferts d'éléments traces à partir du sol entre les compartiments des écosystèmes terrestres et aquatiques. Les rectangles représentent les principaux réservoirs d'éléments traces alors que les ovales illustrent les récepteurs. (Figure adaptée de de Vries, 2007)

Le risque qu'ils représentent est fonction de leur concentration, mais aussi de leur mobilité et de leur spéciation, qui à leur tour dépendent des conditions environnementales locales du sol. En effet, c'est la concentration de la fraction biodisponible qui peut être assimilée par les plantes, puis bioaccumulée dans les niveaux supérieurs de la chaîne alimentaire (de Vries et al., 2007). Cependant, le sol est un système hétérogène complexe et variable (Kabata-Pendias, 2011), alors il

est critique de mieux comprendre les mécanismes qui régulent la mobilité des éléments traces dans les sols pour améliorer l'évaluation des risques qu'ils comportent dans un milieu et pour le développement de techniques de remédiation. Mon projet vise donc à enrichir les connaissances sur le cycle biogéochimique des ET en analysant leur distribution dans les sols de deux forêts d'âge différents.

L'âge des forêts suscite mon intérêt, car il s'agit d'une variable qui affecte notamment la composition végétale, le pH du sol, sa morphologie ainsi que la quantité de matière organique (MO) contenue dans le sol. Ces conditions sont des facteurs qui influencent la distribution, la rétention et la mobilisation d'ET dans le sol. Ainsi, une étude comparative pourrait révéler des informations pertinentes sur la biogéochimie des éléments traces dans les sols. De plus, peu d'études portent sur le comportement des éléments traces en fonction de l'âge des forêts, alors mon projet contribuera à développer la littérature sur le sujet. Puisque la fréquence des feux pourrait augmenter avec les changements climatiques (Moritz & al., 2012) et l'activité humaine, il est d'autant plus important de comprendre comment le régime de perturbation des forêts influence la mobilisation et le stockage de ces éléments traces potentiellement toxiques.

Mon projet de maîtrise repose sur une analyse comparative de la distribution en éléments traces dans les profils de sols de deux forêts adjacentes d'âge différent pour en faire ressortir les facteurs qui agissent sur leur comportement. Les éléments traces étudiés sont l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le cuivre (Cu), le plomb (Pb), le zinc (Zn) et le vanadium (V). Ainsi, l'objectif général de cette étude est de démontrer comment les conditions biogéochimiques affectent le comportement des ET, et plus spécifiquement, comment l'âge des forêts affecte le cyclage des ET dans le sol, à travers son influence sur la pédogénèse. Les objectifs spécifiques sont de 1) mesurer la distribution des concentrations en ET extraits à l'acide et solubles dans l'eau dans les profils de sol des deux sites; 2) souligner les différences et les similitudes de concentration et de contenu en ET en fonction de l'âge des peuplements, des horizons de sol et du type d'ET, et 3) identifier les principaux processus biogéochimiques qui contrôlent la distribution en ET dans les podzols des deux sites.

Avant d'entrer dans les détails spécifiques de mon projet, le premier chapitre de ce texte exposera une revue de littérature portant sur le comportement des éléments traces dans les sols et sur l'évolution des forêts en fonction de leur âge.

Chapitre 1. Revue de littérature

1. Comportement des éléments traces dans les sols

Tout d'abord, il convient de définir le terme « élément trace » puisque son emploi varie selon les disciplines et les époques. Du point de vue géochimique de cette étude, il s'agit d'un élément présent en très faible concentration dans la matrice des sols, soit moins de 1000 mg/kg (Alloway, 2013a). La plupart des éléments traces se trouvent en concentration bien inférieure à celle-ci (Hooda, 2010). L'appellation « élément trace » est maintenant priorisée pour faire référence à ces éléments (Pourret & Bollinger, 2017), mais ils sont souvent appelés « métaux lourds ». Toutefois, ce terme est trompeur et imprécis (Duffus, 2002) et le titre « éléments traces » est plus approprié, notamment parce que ces éléments ne sont pas tous des métaux. Le potentiel de toxicité élevé des éléments traces (ET) explique en partie l'intérêt que porte la communauté scientifique envers ceux-ci. Leur toxicité varie notamment en fonction de l'élément, de la concentration et de la spéciation (Tableau 1; Borgmann & al., 2005). Toutefois, certains d'entre eux sont aussi des micro-nutriments essentiels aux organismes et la carence de ces éléments dans les sols peut être un enjeu pour la croissance des plantes (Kabata-Pendias, 2011).

Cette étude porte sur les éléments traces suivants : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le cuivre (Cu), le plomb (Pb), le vanadium (V) et le zinc (Zn). Parmi ces éléments, le Cu et le Zn sont des micro-nutriments essentiels à tous les organismes: le Zn est une composante importante de plusieurs enzymes et le Cu joue un rôle important dans la photosynthèse et la respiration des plantes (Oorts, 2013; Mortens & Smolders, 2013). Le potentiel toxique de l'arsenic est depuis longtemps reconnu, mais en très faible quantité, l'arsenic est un métalloïde essentiel aux animaux (Uthus, 1992) et bénéfique aux plantes (Evans & al., 2005). En concentration trace, le vanadium a été observé comme étant bénéfique à la croissance des plantes (Singh, 1971), cependant il n'y a toujours pas de preuve que le V soit bénéfique ou essentiel aux plantes (Anke & al., 1998), alors son caractère essentiel est toujours débattu (Venkataraman & Sudha, 2005; Imtiaz & al., 2015). Le vanadium est toutefois toxique en concentration plus élevée et sa toxicité dépend aussi de son niveau d'oxydation; elle augmente avec la valence des composés (Madejon, 2013). Le cadmium et le plomb sont des métaux non-essentiels qui se retrouvent en concentration plus élevée dans les sols par apport anthropique. De plus, le Cd peut être bioaccumulé dans les plantes à un niveau qui entraîne une toxicité pour les animaux herbivores, mais n'affecte pas la croissance des plantes,

contrairement au Cu et au Zn (Chaney, 1973). Le Pb n'est ni essentiel, ni bénéfique pour quel qu'organisme vivant que ce soit, et est toxique pour les humains (Davies, 1995).

Tableau I - Concentration létale d'éléments traces résultant en 50% de la mortalité ([LC50] mg/L) et limite de confiance (CL) chez *Hyalella* après une semaine dans l'eau douce et dans l'eau du robinet. Tableau adapté de l'étude sur la toxicité de 63 métaux et métalloïdes menée par Borgmann & al. (2005).

Élément	Eau douce (nominale)		Eau douce (mesurée)		Eau du robinet (nominale)		Eau du robinet (mesurée)	
	LC50	95% CL	LC50	95% CL	LC50	95% CL	LC50	95% CL
As	465	(298-724)	494	(319-765)	426	(293-618)	-	-
As (sel d'anion)	596	(449-790)	581	(437-772)	484	(395-594)	483	(393-594)
Cd	0.57	(0.43-0.76)	0.15	(0.12-0.19)	4.41	(3.47-5.60)	1.6	(1.21-2.11)
Cu	56	(32-100)	36	(21-61)	121	(109-135)	-	-
Pb	4.8	(3.3-7.1)	1	(0.7-1.5)	113	(101-126)	11	(10-12)
V	979	(616-1588)	1251	(790-1980)	1032	(675-1577)	-	-
V (sel d'anion)	334	(247-452)	368	(271-500)	>1000	-	-	-
Zn	70	(59-83)	56	(46-68)	404	(366-446)	-	-

1.1. Sources

Les éléments traces des sols proviennent de l'altération du matériel parental ainsi que de différentes sources anthropiques. Leurs concentrations naturelles varient selon le type de roche (Gupta & al. 2019). Les apports anthropiques, comme l'industrie, la combustion de charbon, ou l'agriculture, contribuent aussi à l'enrichissement de la surface des sols en éléments traces. La déposition atmosphérique d'origine anthropique peut entraîner un enrichissement étendu, car les particules d'aérosol peuvent être transportées sur de longues distances (Steinnes & Friedland, 2006), bien que la contamination soit habituellement plus importante dans un rayon de quelques kilomètres autour de la source directe (i.e. fonderie de métaux, centrale à charbon). Les réglementations concernant les émissions anthropiques, telle que le retrait du Pb de l'essence, ont entraîné une diminution générale de la charge en éléments traces, mais la contamination historique des sols peut persister pendant des décennies, ou même des siècles (Alloway, 2013). Une contamination locale peut aussi provenir de l'application directe de fertilisants agricoles (organiques ou non) (Purves, 1985). La concentration totale d'éléments traces dans les sols résulte de la somme des apports anthropiques et lithologiques moins les pertes causées l'érosion des particules de sols, le lessivage hors du profil ainsi que la volatilisation des formes gazeuses de ces éléments.

1.2. Formes

Le sol est un médium hétérogène très complexe, qui contient des organismes vivants, des minéraux, des substances organiques et organo-minérales présents en phase solide, liquide et gazeuse (Bradl, 2004). Ainsi, les ET se retrouvent sous différentes formes chimiques selon qu'ils sont liés à différentes composantes du sol ou en phase liquide (Kabata-Pendias, 2004). Lorsqu'ils sont dans la phase solide du sol, ils se retrouvent sous forme d'atomes ou de complexes liés à la structure des minéraux, adsorbés à la surface des minéraux secondaires (argiles, oxydes et carbonates), liés à la matière organique à l'état solide, sous la forme de précipités secondaires ou contenus dans la structure des minéraux. Dans la solution de sol, les éléments traces se retrouvent sous formes d'ions libres ainsi qu'en complexes organiques et inorganiques solubles (Alloway, 2013a). Le contenu total dans les sols inclut les éléments traces sous toutes leurs formes.

1.3. Rétention et mobilisation

La concentration totale d'éléments traces permet de savoir si le sol est contaminé ou géologiquement enrichi. Toutefois, il s'agit d'un faible indicateur de la fraction biodisponible, car la majeure partie des éléments traces du sol se retrouve associée à la phase solide et cette fraction est habituellement immobile et non-accessible aux plantes (Kabata-Pendias, 2004). C'est plutôt la concentration en solution de sol qui est indicatrice de la mobilité et de la biodisponibilité des éléments traces dans un sol (Shah & al., 2010). Ainsi, la fraction soluble, moins abondante, est celle qui peut avoir des impacts environnementaux les plus importants à court terme (Bradl, 2004). Cette fraction est fortement influencée par les conditions environnementales locales qui déterminent la spéciation des éléments traces (Antoniadis & al., 2017).

Sous formes d'ions libres ou de complexes solubles, les ET entrent en solution et peuvent ainsi être lessivés en profondeur, voire en dehors du profil de sol lorsqu'ils ne sont pas retenus. Le processus de lessivage est contrôlé par la percolation et dépend ainsi du régime hydrologique local. Une perte nette de métaux peut alors être observée lors des périodes de crues (Likens, 2013).

1.3.1. pH

Le pH du sol influence fortement la solubilité des éléments traces, car il module le cycle d'adsorption et de désorption des éléments (Tack, 2010). La solubilité des éléments traces cationiques augmente avec la baisse du pH (Figure II) (Young, 2013; Kabata-Pendias, 2011). Tout d'abord, la hausse de la concentration en ions H⁺ augmente la compétition pour les sites de sorption

négativement chargés. De plus, le nombre de sites de sorption négatifs diminue avec l'acidité qui augmente. Les charges négatives qui dépendent du pH sont neutralisées par la protonation et les particules acquièrent un charge nette positive si le pH baisse sous le point de charge nulle. En outre, certaines composantes du sol, telles que les oxydes de Fe et d'Al peuvent entrer en solution lorsque le pH est très bas (Lindsay, 1979).

En ce qui concerne les éléments traces anioniques, ceux-ci sont plus mobiles en conditions alcalines (Figure II). Les anions sont davantage adsorbés alors que le pH diminue, car les particules acquièrent des charges positives additionnelles. En effet, la baisse du pH diminue la capacité d'échange cationique (CEC) des sols et augmente la capacité d'échange anionique (CEA). L'effet du pH est ainsi hautement spécifique à l'élément et varie notamment en fonction de leur valence (Forstner, 1993).

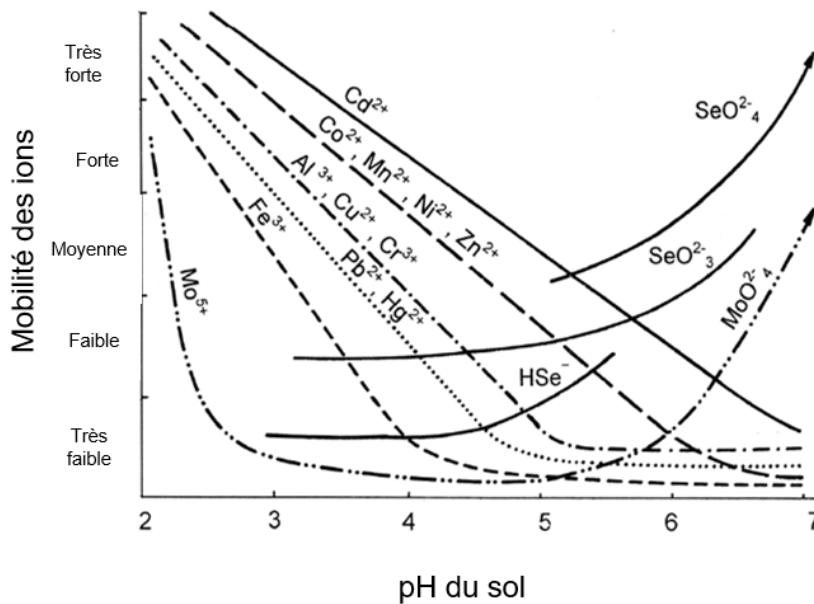


Figure II - Solubilité (exprimée en mobilité relative) de certains éléments traces en fonction du pH du sol. (Adaptée de Kabata-Pendias, 2001). L'effet du pH diffère entre les cations et les anions : les conditions plus acides solubilisent davantage les éléments cationiques, alors que les éléments anioniques sont plutôt solubilisés en conditions alcalines.

1.3.2. Composantes des sols

Les propriétés de la surface des particules de sols, telles que la surface de réactivité élevée et la présence de charges électriques, sont fondamentales pour la rétention des éléments dans les sols (Kabata-Pendias, 2011). Les composantes du sol qui présentent ces caractéristiques et qui sont

par le fait-même les principaux sites de sorption des éléments traces sont les argiles, les oxydes (de fer, de manganèse et d'aluminium) et la matière organique (Bradl, 2004).

Argiles

Les argiles sont des particules fines (< 0,2 mm) dotées d'une surface spécifique élevée et sont généralement chargées négativement, ce qui entraîne une sorption préférentielle pour les éléments chargés positivement (Bradl, 2002). Les argiles représentent alors une contribution importante de la capacité d'échange cationique, et surtout dans les horizons minéraux (Tack, 2010). Les argiles permettent ainsi de retenir les ions chargés positivement (nutriments, éléments traces) dans les sols grâce à la sorption électrostatique. En effet, le contenu d'éléments traces dans les sols augmente avec la taille des particules qui diminuent (Hardy & Cornu, 2006). Si les minéraux argileux peuvent contenir des quantités négligeables d'éléments traces dans leur structure, ce sont les capacités de sorption des argiles qui jouent le rôle le plus important face aux ET (Kabata-Pendias, 2011). Toutefois, il est documenté que la sorption ou la libération des éléments traces aux argiles est influencée par le pH et les conditions redox, où des conditions acides et/ou réductrices entraînent une mobilisation des éléments cationiques dans le profil de sol (Bradl, 2004).

Oxydes

Les oxydes sont formés par l'altération des minéraux primaires ainsi que par d'autres processus pédogéniques. Dans les sols, les oxydes recouvrent souvent la surface des minéraux silicatés, ce qui leur permet d'avoir de fortes interactions avec les substances dissoutes dans la solution de sol, malgré leur faible abondance absolue (Jenne, 1968). Les oxydes de Fe et de Mn sont ceux qui jouent un rôle plus important pour le comportement des éléments traces, et dans une moindre mesure les oxydes d'Al (Kabata-Pendias, 2011). Les oxydes de fer sont généralement chargés positivement dans les sols (Tripathy & al., 2005). Cependant, ils conservent tout de même une affinité ainsi qu'une capacité de sorption élevée pour les éléments traces cationiques (Tack, 2010). Ainsi, les oxydes de fer, chargés positivement dans les conditions acides à neutres, favorisent l'adsorption des anions. Cette capacité de sorption des anions est fortement dépendante du pH et diminue dans les conditions de pH élevé (Basta & al., 2005).

Matière organique

Bien que la matière organique (MO) aide à maintenir une bonne structure du sol et joue un rôle clé dans de nombreux processus chimiques, biologiques et physiques (Kabata-Pendias, 2011a).

La majeure partie de la MO provient de la décomposition des résidus du biota ainsi que des produits d'excrétion des racines. La matière organique du sol se divise en substances humiques et non-humiques. Les composés les plus stables sont les substances *humiques*, qui se différencient entre elles principalement par leur solubilité : les acides fulviques, les acides humiques et les humins. Les acides fulviques ont un poids moléculaire plus faible que les autres substances humiques et sont solubles en conditions acides et alcalines (Tipping, 2002), tandis que les acides humiques sont uniquement solubles en conditions alcalines, alors que les humins ne sont pas solubles dans l'eau et sont très résistants à la décomposition (Stevenson, 1994).

La matière organique étant généralement chargée négativement, celle-ci représente un apport important à la capacité d'échange cationique d'un sol et contribue ainsi à la rétention de nutriments essentiels et de certains éléments traces (Tack, 2010; Tipping, 2002). Grâce à leurs nombreux groupements fonctionnels, les substances humiques ont une forte affinité pour les éléments cationiques et peuvent former des complexes avec certains cations. Cependant, ce lien est influencé par les conditions d'acidité du sol. En effet, la sorption des éléments cationiques à la matière organique augmente avec le pH (Antoniadis & al., 2017). Le Cu et le Pb peuvent former un complexe organique stable à un pH aussi bas que 4, alors que les complexes formés avec le Cd et le Zn ne sont pas aussi stables et peuvent se dissocier en-dessous d'un pH de 6 (Stevenson, 1982; Brümmer & Herms, 1983; Brümmer, 1986). De plus, la matière organique est fortement adsorbée à la surface des oxydes de fer et certaines études ont montré une sorption accrue des éléments traces par ces complexes organométalliques (Weng, 2006).

Un contenu élevé en matière organique exerce une influence complexe sur le comportement des éléments traces, car son impact sur leur mobilité dépend aussi du type de matière organique (Kumpiene & al., 2008). En effet, bien que la MO du sol présente majoritairement une faible solubilité (Kaiser & Ellerbrock, 2005) et permet ainsi de retenir les éléments traces, elle joue aussi un rôle dominant dans la mobilisation et le transport des éléments traces (Al-Wabel & al., 2002). Les complexes formés avec les acides humiques sont insolubles dans les conditions acides des podzols, alors ceux-ci contribuent habituellement à la rétention d'éléments traces dans les sols, mais ces complexes peuvent passer en solution lorsque le $\text{pH} > 6$ (Hoffman & al., 1998). En revanche, les acides fulviques et les acides organiques simples, tels que les acides oxalique, citrique ou salicylique, sont solubles en conditions acides et alcalines et sont ainsi reconnus pour entraîner

une mobilisation des éléments traces (Hoffman & al., 1998). La solubilité des complexes formés avec des acides fulviques (AF) est fortement contrôlée par le ratio AF-métal : lorsque ce ratio est faible – signe de la saturation en métaux des AF – la formation d'un complexe insoluble est favorisée, entraînant la co-précipitation des métaux et de la matière organique (Kabata-Pendias, 2011a).

Certains éléments traces sous forme anioniques peuvent aussi se lier à la matière organique du sol. Par exemple, l'As, surtout présent sous forme d'arséniate (AsO_4^{3-}) dans les sols, peut se lier directement à la matière organique en formant un complexe avec les groupements amines des acides humiques, qui sont généralement chargés positivement (Saada & al., 2003; Cornu et al., 1999). De plus, le V qui se trouve sous forme de vanadate (VO_4^{3-}) peut être réduit puis adsorbé par les substances humiques en cation vanadyl (VO^{2+}) (Poledniok & Buhl, 2003; Reijomem & al., 2016). Les éléments traces anioniques sont surtout adsorbés aux oxydes de fer (Gäbler & al., 2009), qui eux sont liés à la matière organique dans les horizons B des podzols. Ceci permet la formation d'un complexe ternaire (Lin, Wang & Li, 2004) entre ces anions, les oxydes de fer et la matière organique.

1.4. Distribution d'éléments traces dans les profils des podzols

Déposition atmosphérique

La déposition atmosphérique d'ET entraîne un enrichissement à la surface des sols, soit dans les horizons organiques. En effet, la surface des sols situés près d'une source anthropique majeure est significativement enrichie en ET (Sucharovà & al., 2012). De plus, le lien puissant entre les éléments traces et la matière organique contribue à leur accumulation dans les horizons organiques, malgré l'acidité de ces horizons (Richardson & al., 2015). Par exemple, la déposition atmosphérique de Pb engendrée par l'ajout de Pb dans l'essence a été largement étudiée dans le nord-est des États-Unis. L'origine anthropique de cet enrichissement en Pb à la surface des sols a été confirmée, car les échantillons de sol portent la signature isotopique de l'essence (Richardson & al. 2014).

Podzolisation

Les processus pédogéniques des podzols peuvent entraîner une redistribution verticale des ET dans les profils de sol (Raisanen & al., 1997). Les podzols sont des sols acides qui se développent habituellement en milieux forestiers, dans un climat humide et tempéré, sur un substrat à texture grossière (Courchesne & Hendershot, 1997). Ces sols sont caractérisés par des horizons de surface riches en matière organique (L, F, H), sous lesquels se trouvent un horizon A éluvié (Ae) pauvre en Fe et en Al ainsi qu'un horizon B sous-jacent enrichi en matière organique, en Fe et en Al (B podzolique). La podzolisation s'appuie sur la dissolution des minéraux dans l'horizon Ae par les acides organiques issus de la décomposition de la litière (e.g. acide fulvique), libérant des ions de Fe et d'Al (Figure III). Ces minéraux dissous migrent ensuite vers l'horizon B sous la forme de complexes organo-métalliques avec les acides organiques, puis s'y accumulent lorsque les complexes sont insolubilisés (Buurman & Jongmans, 2005). Des conditions permettant l'accumulation de MO en surface et la présence d'eau excédentaire pour la percolation sont nécessaires pour la formation des podzols. Ainsi, le processus de podzolisation varie selon les saisons : il est intensifié au printemps et à l'automne lors des épisodes hydrologiques majeurs (Schaeztl, 1990).

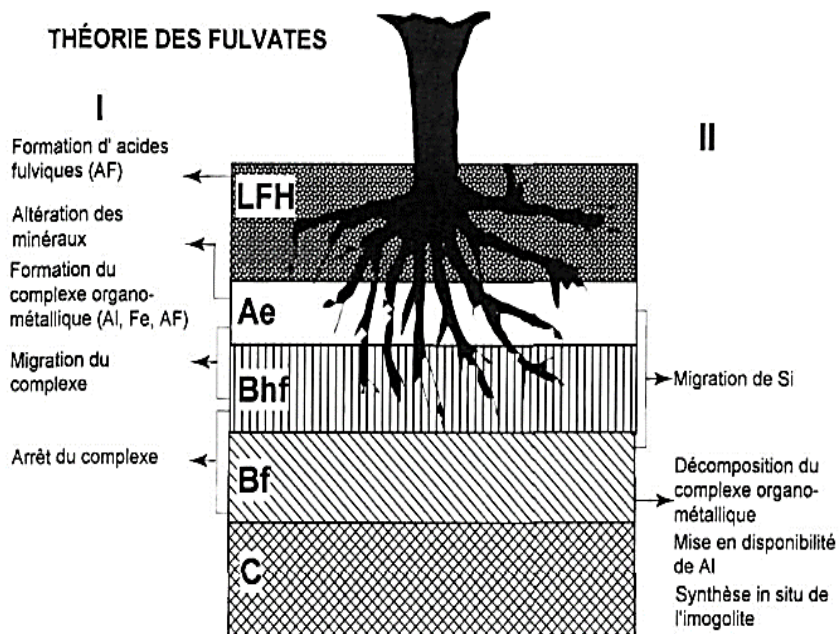


Figure III - Processus de podzolisation selon la théorie des fulvates modifiée. Figure adaptée de Courchesne & Hendershot (1997).

Le lessivage de MO dissoute de la litière vers l'horizon B est un processus caractéristique de la podzolisation et affecte la redistribution de métaux tels que l'Al et le Fe, mais aussi la redistribution d'ET dans les profils des podzols (Kabata-Pendias, 2011b). Plusieurs études menées ont suivi l'évolution de Pb d'origine anthropique dans les horizons organiques après le retrait du Pb dans l'essence dans les années 1970 (Johnson & al., 1995). Ces études ont noté une diminution du contenu en Pb dans la couche d'humus causée par la migration du Pb en profondeur et son accumulation dans l'horizon B podzolique. Cette tendance témoigne de l'impact de la pédogénèse sur la distribution de Pb dans les profils des podzols (Ferro-Vasquez & al., 2017). L'enrichissement dans l'horizon B entraîné par les processus de podzolisation a aussi été observé pour l'As (Reimann & al., 2001) et pour le Cu (Bergvist, 1989), qui tout comme le Pb, ont une forte affinité pour les oxydes de fer et la MO.

Impacts de la végétation

La végétation influence aussi la redistribution verticale des ET dans les sols par le *biocycling*, ou soulèvement biologique (Jobbagy & Jackson, 2001). Ce phénomène est causé par l'assimilation de certains ET par les racines des plantes et par leur transport et leur accumulation dans les feuilles, puis leur retour subséquent à la surface du sol causé par la chute de litière (Figure IV). À long terme, le soulèvement biologique entraîne un enrichissement en ET dans les horizons de surface et un appauvrissement progressif en profondeur (Kraepiel & al., 2015). L'accumulation d'ET en surface qui témoigne du *biocycling* est principalement observée chez les éléments essentiels aux plantes, tels que le Cu et le Zn (McGee & al., 2007), mais plusieurs études ont décelé que le Cd aussi, est fortement affecté (Munro & Courchesne, 2019).

De plus, l'accumulation d'ET dans les parties aériennes des plantes, et par conséquent dans les horizons organiques du sol, varie en fonction des espèces végétales. McGee & al. (2007) ont observé que l'enrichissement à la surface du sol est plus important sous une canopée décidue comparativement à un canopée de conifère. Les conifères ont un besoin en nutriments (majeurs et mineurs) plus faible que les feuillus, et en présentent donc des concentrations moindres dans leur feuilles et dans leur litière (Richardson & Friedland, 2016). Les conifères ont ainsi un plus faible impact sur la translocation des éléments via le cyclage biologique que les feuillus (Jobbagy and Jackson 2001). De plus, les espèces pionnières tendent à accumuler plus d'ET que les espèces de fin de succession. Notamment, les bouleaux (*Betula sp.*), surtout le bouleau jaune (*Betula*

alleghaniensis), sont des espèces connues pour leur accumulation importante de Cd et de Zn (Munro & Courchesne, 2019). Les capacités accumulatrices du peuplement peuvent se refléter dans la concentration en ET de la surface du sol (McGee & al., 2007).

Finalement, il est difficile de généraliser sous quelles formes et de quelle manière sont distribués les éléments traces dans les sols. En effet, il y a une variabilité importante des caractéristiques physiques, biologiques et chimiques qui agissent sur les sols et leurs mécanismes sont complexes. De plus, des mesures précises des paramètres chimiques *in situ* sont difficilement accessibles, ce qui représente une limitation importante de notre compréhension de la chimie des éléments traces dans les sols (Kabata-Pendias, 2011).

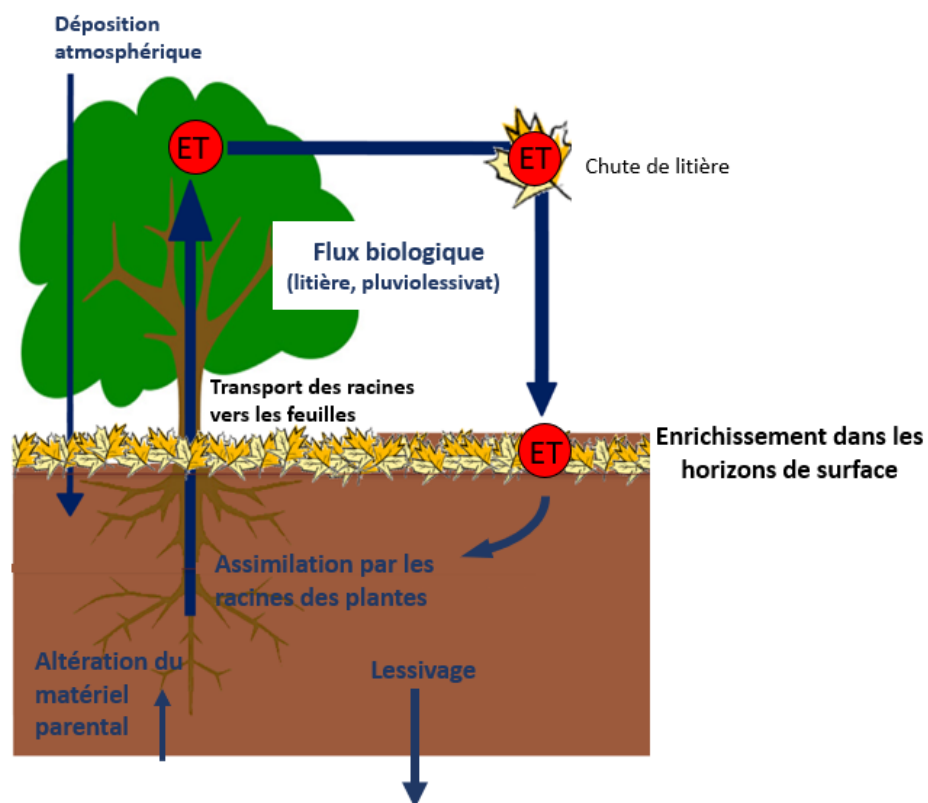


Figure IV – Cycle biogéochimique des éléments traces (ET). Les flèches bleues représentent les flux d'ET dans le sol. Figure adaptée de Kraepiel & al., 2015.

2. Évolution des forêts en fonction de leur âge

Cette section présente certaines caractéristiques des forêts qui évoluent avec l'âge et qui pourraient influencer le comportement des éléments traces. Tout d'abord, l'âge d'une forêt est ici déterminé par le temps écoulé depuis la dernière perturbation majeure, qu'elle soit d'origine naturelle ou anthropique.

Selon le ministère des forêts du Québec (MFFP), les peuplements peu affectés par les perturbations et dans lesquels se retrouvent de très vieux arbres peuvent être considérés comme des forêts anciennes. Il existe toutefois multiples définitions du concept de forêt ancienne, mais l'absence de perturbation majeure reste le dénominateur commun (Wirth & al., 2009). Ces écosystèmes sont rares: au Québec, il n'existe actuellement que 156 forêts anciennes protégées par la Loi sur l'aménagement durable du territoire forestier. En effet, les forêts ont été largement modifiées par l'activité humaine, surtout dans le sud de la province, alors qu'au nord, le paysage forestier est contrôlé par les perturbations naturelles telles que les feux et les épidémies d'insectes (MFFP, 2022).

2.1.Changements de composition végétale

En absence de perturbation majeure, la composition d'espèces des forêts ainsi que les propriétés du sol évoluent. Selon Bergeron (2000), le changement d'espèces qui se produit avec le temps est surtout expliqué par la tolérance de ces espèces. En effet, après une perturbation majeure, la lumière n'est plus une ressource limitante. Ainsi, en début de succession, les forêts sont dominées par des espèces à croissance rapide et intolérantes à l'ombre, puis des espèces tolérantes à l'ombre prennent le dessus avec la fermeture de la canopée (Connell & Slayter, 1977).

Par ailleurs, Wardle & al. (2012) soulignent un changement des traits fonctionnels des espèces en fonction de l'âge des forêts : les forêts jeunes sont dominées par des espèces acquisitrices de ressources, tandis que les forêts anciennes sont dominées par des espèces axées sur la conservation des ressources. La transition vers une meilleure conservation des nutriments a été observé non seulement dans la composition d'espèces, mais aussi au sein des espèces-mêmes (Cordell & al. 2001; Richardson et al. 2005). Ce changement serait lié à la limitation croissante en nutriments en absence de perturbation, qui a d'ailleurs été noté dans plusieurs études de chronoséquences (Paré & al., 1993; Wardle & al., 2012; Ward, Pothier & Paré, 2014).

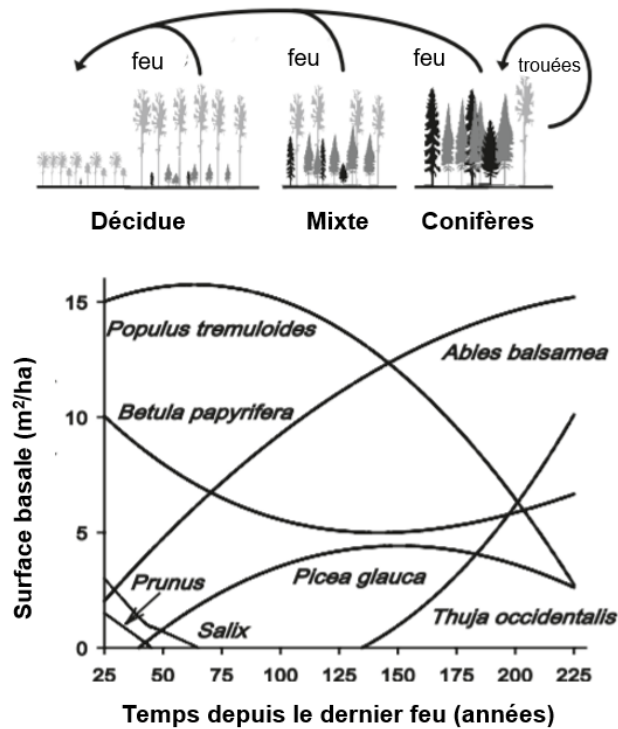


Figure V – Évolution modélisée de la surface basale des espèces arborescentes dominantes d’une forêt boréale mixte en fonction du temps écoulé depuis le dernier feu. Figure adaptée de Bergeron & Fenton (2012).

2.2. Acidification du sol

Plusieurs études ont observé une baisse du pH du sol en fonction de l’âge des peuplements (Shrestha & Chen, 2010; Paré & al., 1993; Ward, Pothier & Paré, 2014; Koster & al., 2016; Brais & al., 1995). Premièrement, en cas de feu, l’apport de cendres basiques riches en nutriments ainsi que la dénaturation des acides organiques entraînent une hausse du pH du sol (Certini, 2005; Knicker, 2007). Ce phénomène n’est toutefois pas présent en cas de coupe (Shrestha & Chen, 2010) et n’est perçu que dans les premières années suivant un feu (Alcañiz & al., 2016).

À long terme, le pH du sol tend quand même à diminuer en absence de perturbation à cause de l’immobilisation des cations basiques (Thiffault & al. 2007) et de la croissance de la forêt (Binkley & Richter 1987). En effet, des protons sont libérés par les racines des plantes lorsqu’elles absorbent plus de nutriments sous forme de cations que d’anions – ce qui est habituellement le cas –, entraînant ainsi une acidification du sol (Driscoll & Likens, 1982).

De plus, l'accumulation de MO à la surface du sol causée par la maturation de la forêt peut entraîner une diminution du pH du fait de la présence accrue d'acides organiques (Fujii & al., 2012). Cette variation de pH peut s'accroître avec les changements de succession végétale. Par exemple, certaines espèces de conifères, telles que l'épinette, ont une litière plus acide que celle des feuillus, une observation qui se traduit par une baisse du pH des horizons organiques (Desie & al., 2019).

2.3. Accumulation de matière organique

L'âge des forêts représente aussi le facteur déterminant de leur stock de carbone (Pregitzer & Euskirchen, 2004). En effet, les forêts anciennes accumulent du carbone pendant des siècles – à un taux annuel de 2.4 ± 0.8 tonnes par hectare (Luysaert, 2008) –, donc elles en contiennent des quantités énormes. La séquestration de carbone de ces forêts se fait dans la biomasse des arbres, dans les débris de bois mort, et surtout dans les sols. Le sol est le principal réservoir de carbone des forêts anciennes et le carbone s'y retrouve en grande partie sous forme de matière organique (MO) dans les horizons organiques et dans les horizons minéraux.

Horizons organiques

Les horizons organiques des podzols sont caractérisés par un humus de type mor, formé de matière organique à différents niveaux de décomposition dans les horizons L (litière), F (fermentée) et H (humifiée). La décomposition incomplète de la litière forestière par les décomposeurs, principalement des champignons, permet à la matière organique de s'accumuler dans ces horizons (Prescott & al., 2000a).

En plus du bilan entre l'apport de litière et sa décomposition, l'accumulation d'humus dépend du type, de la fréquence et de l'intensité des perturbations (Prescott & al., 2000a). Lors d'un feu, les horizons organiques sont consommés partiellement ou totalement, selon sa sévérité (Harden & al., 2012). Avec la régénération de la forêt suivant un feu, le nouvel apport de litière permet aux horizons organiques de se reconstruire et de s'épaissir au cours de la croissance du peuplement (Nalder & Wein 1999; Laroque & al., 2000). En outre, plus les horizons organiques s'épaissent, plus ils s'isolent de la radiation solaire, ce qui diminue leur température et cause un ralentissement de la décomposition, permettant à la matière organique de s'accumuler davantage (Klenk, 2001; Fenton & al., 2006). Ainsi, l'absence de feu a un effet direct sur

l'accumulation de MO dans les horizons organiques du sol, car ils sont préservés contre la combustion (Wardle et al. 2003; Lecompte & al., 2006).

Toutefois, Shrestha & Chen (2010) ont observé que le patron d'accumulation de MO dans la couche d'humus en fonction de l'âge du peuplement est différent selon le type de perturbation. En cas de coupe, puisque la couche d'humus n'est pas consommée, la quantité de matière organique peut augmenter pendant les premières années suivant la récolte, mais diminue éventuellement et ce, jusqu'à ce qu'un nouvel apport de litière lui permette de se reconstruire et de s'accumuler. Cependant, après les 10 à 30 premières années suivant la perturbation, les effets d'une coupe et d'un feu convergent vers une accumulation de MO. En effet, plusieurs études de chronoséquences ont montré que l'âge des forêts est le facteur principal contrôlant l'accumulation d'humus dans les horizons organiques (Andrieux & al., 2018; Pregitzer & Euskirchen, 2004).

L'absence de perturbation a aussi un effet indirect sur l'accumulation de matière organique par son effet sur la végétation qui, à l'échelle locale, est le facteur principal influençant le taux de décomposition de la litière (Li & al., 2015). Les espèces de fin de succession, axées sur la conservation de nutriments plutôt que la croissance rapide, produisent des tissus difficiles à décomposer. Leur litière et leurs racines contiennent habituellement des concentrations plus élevées en lignine et en phénol et plus faibles en nutriments que les espèces décidues (Augusto & al., 2015). Ces changements de litière avec le vieillissement de la forêt engendrent un déclin de la biomasse microbienne et du ratio bactérie : champignons (Bahaus & al., 1998). Les champignons étant de moins bons décomposeurs que les bactéries, la décomposition devient plus lente avec le temps et permet ainsi une accumulation de la litière pour un taux d'apport constant. Le changement de succession végétale peut donc mener à une décomposition plus lente, résultant en une augmentation de l'épaisseur des horizons organiques plus importante sous une canopée coniférienne (Desie & al., 2019).

L'absence de feu prolongée a donc des impacts direct et indirects sur le contenu en matière organique. L'effet direct est de préserver la couche d'humus contre la combustion, et les effets indirects sont le vieillissement de la forêt et les changements de succession végétale et microbienne, qui engendrent un ralentissement de la décomposition de la litière et des racines, permettant une accumulation prononcée de matière organique dans les horizons organiques.

Horizons minéraux

L'accumulation de C_{org} sous forme de matière organique se fait aussi plus en profondeur dans les sols puisque celle-ci migre de la litière vers l'horizon B dans les podzols. La MO se retrouve dans les horizons minéraux grâce à la décomposition *in situ* des racines et en raison du processus de podzolisation.

Puisqu'une partie de la MO provient de la surface du sol et migre en profondeur, les mécanismes qui influencent son accumulation dans les horizons organiques devraient aussi influencer aussi son apport aux horizons minéraux (Johnson & Curtis, 2001). Ainsi, une augmentation de MO dans les horizons organiques pourrait se traduire par une augmentation subséquente du lessivage de la MO dissoute vers les horizons minéraux (Chapin & al., 2002). Cependant, les effets immédiats des perturbations ne sont généralement pas ressentis dans les horizons minéraux, contrairement aux horizons organiques (Neff & al., 2005). En effet, le temps de résidence du C_{org} augmente avec la profondeur (Gaudinski et al., 2000), alors il est peu probable d'observer des changements rapides du stock de carbone dans les horizons minéraux. Ainsi, les impacts du régime de perturbation sont aussi plus difficiles à noter dans les horizons minéraux.

Certaines études présentent une accumulation de matière organique en absence de perturbations (Andrieux & al., 2018; Pregitzer & Euskirchen, 2004; Seedre & al., 2011), alors que d'autres n'ont pas détecté de variation à ce niveau (Peltoniemi & al., 2004; Yang & al., 2011). Toutefois, le développement du stock de MO en profondeur est plus lent que dans les horizons organiques et est notamment contrôlé par les conditions de drainage du sol et les précipitations (Trumbore & Harden, 1997). L'échelle temporelle étudiée et les conditions des sites d'étude peuvent expliquer en partie les différences observées entre les études. De plus, Yang & al. (2011) ont avancé l'hypothèse que la stabilité du stock de C_{org} dans les horizons minéraux en fonction de l'âge des peuplements pourrait être causée par un changement de la distribution verticale des racines dans les sols des forêts plus âgées, mais cette hypothèse n'a pas été vérifiée.

Andrieux & al. (2018) ont noté une accumulation linéaire et continue de carbone dans les horizons minéraux en fonction du temps passé depuis le dernier feu. Ces chercheurs ont proposé que l'accumulation de matière organique dans les horizons minéraux était notamment entraînée par la baisse du pH du sol observée dans les vieux peuplements. L'altération des minéraux augmente avec l'acidité, permettant à davantage d'oxydes de fer et d'aluminium de se former (Raulund-

Rasmussen & al., 1998; Augusto, Turpault & Ranger, 2000). Ainsi, ces conditions favorisent l'accumulation de matière organique dans l'horizon B podzolique puisque les oxydes sont les solides qui adsorbent les acides organiques (Andrieux & al., 2018).

Le réservoir de carbone organique dans les horizons minéraux demeure peu étudié et les liens entre le temps depuis la dernière perturbation et le stock de carbone dans ces horizons sont encore mal compris, quoique la tendance générale observée dans la littérature est une accumulation continue avec le temps (Pregitzer and Euskirchen, 2004; Seedre & al., 2011; Andrieux & al., 2018). De plus, même si les horizons minéraux ont une concentration en C_{org} plus faible, le stock de C_{org} y est considérable, et souvent plus important que dans les horizons organiques (DeLuca & Boisvenue, 2012). En effet, la quantité totale du réservoir ne dépend pas que de la concentration, mais aussi de la densité et du volume. Puisque ces paramètres sont supérieurs dans les horizons minéraux, la dimension du stock de carbone organique y est très élevée. De ce fait, une variation, même faible, de la concentration en C_{org} dans les horizons minéraux représente une forte augmentation du stockage (Hossain, 2007).

Chapitre 2. Article scientifique

Avant-propos

L'article présenté ci-bas va être soumis à la revue *Biogeochemistry* à l'automne 2022 et représente l'essentiel du travail effectué dans le cadre de ma maîtrise. L'échantillonnage des sols ainsi qu'une partie des analyses avaient été réalisés préalablement (à l'été 2018 et 2019), puis j'ai effectué les analyses en laboratoire avec l'aide de Charlotte Solocha, les analyses statistiques et le travail d'écriture ont été réalisés par moi-même sous la supervision de François Courchesne, co-auteur de l'article.

Biogeochemistry of trace elements (As, Cd, Cu, Pb, V and Zn) in uncontaminated Podzols: the impact of stand age

Abstract

We aimed to demonstrate how different biogeochemical conditions influenced the behavior of trace elements (TE) in podzols and more specifically, how stand age was linked to the cycling of TE in soils. We analysed the acid-extractable (total) and the water-soluble (bioavailable) concentrations of As, Cd, Cu, Pb, V and Zn in the soil profiles of two adjacent forested sites: the Island, an old-growth forest, and the Hillslope, a 100-year-old stand. The older stand had a significantly lower soil pH throughout the entire profile, its organic horizons were four times thicker, and the vegetation was dominated by conifers in comparison to the younger deciduous stand. Except for As, the total TE concentrations were significantly higher in the organic horizons of the Hillslope, but a greater proportion of TE was water-soluble in the organic soil of Island. Greater total Cd, Cu and Zn concentrations on the Hillslope was partly explained by the enhanced biocycling in the younger stand because of the deciduous vegetation, including the bioaccumulator species *Betula alleghaniensis*. Also, the very acidic conditions of the Island soil induced a greater leaching of TE from the humus layer and outside of the soil profile. The retention of Cd and Zn was the most impacted by the lower pH, and the retention of V was impaired by the low pH only in organic horizons, but not in mineral soil. Our study highlights the direct and indirect impacts of vegetation on soil genesis and TE cycling in podzols.

Keywords: Trace elements, podzols, soil pH, biocycling, disturbance regime, organic matter

Introduction

In the absence of severe environmental disturbances, forests composition tends to evolve from fast-growing pioneer species with a higher rate of nutrient uptake towards late-succession species that are shade-tolerant and resource-conservative (Wardle & al., 2012). A succession pattern where deciduous species are slowly replaced by conifers as the stand ages is commonly observed (Garcia-Tejero & al. 2018). Such changes in vegetation are concomitant with changes in soil chemistry. Namely, a coniferous canopy tends to lower soil pH because of their acidifying litter and their roots producing organic acids (Desie & al., 2019). Additionally, older forests are known to accumulate more organic matter (OM) in their soil (Luyssaert, 2008). Studies mostly focus on OM accumulation in the humus layer, which has been observed to thicken over time when the forest is spared from severe disturbances such as fire and logging (Lecompte & al., 2006). Yet very little is known about the effect of stand age, as determined by disturbance regime, on the properties of soil mineral horizons (Andrieux & al., 2018). Even fewer studies have looked at the impact of stand age on trace elements (TE) behavior in soil profiles.

TE in soils originate from natural sources, such as the weathering of minerals (Gupta & al. 2019), and anthropogenic sources like atmospheric pollution caused by smelters and coal combustion which have been linked to extended TE enrichment at the soil surface because of their long-range transport (Steinnes & Friedland, 2006). Despite their low content in the environment, TE can represent a health risk for natural ecosystems and humans because of their elevated toxicity, a trait that varies as a function of the element of concern, its concentration and speciation (Shah & al., 2010). Some TE, such as Cu and Zn, are micronutrients required for specific metabolic functions in plants and animals (Kabata-Pendias & Szteke, 2015); they can however be toxic at high concentrations. Other TE, such as As, Cd and Pb, are not essential to living organisms and are toxic at very low concentrations (Borgmann & al., 2005).

Although total TE concentration in soils is mainly a function of atmospheric deposition patterns and lithological composition, the soluble TE fraction is more strongly influenced by fine-scale chemical conditions, such as pH and the concentration of ligands, determining their solubility and speciation (Basta & al., 2005). TE in soils can be mobile as free ions and soluble complexes or can be bound to solid-state organic matter (OM), clays and oxides (Antoniadis & al. 2017). Furthermore, soil pH modulates the retention of cationic TE on soil solids, where the solubility of

cationic TE increases under acidic conditions because free H^+ ions compete with TE for negatively charged sorption sites (Young, 2013).

Podzols are soils characterized by a humus layer at the surface, under which lies an eluviated A horizon and an underlying B horizon enriched in OM, Fe and Al (Soil Classification Working Group, 1998). The leaching of dissolved OM from the soil surface to the B horizon is a key process in podzolization. It strongly affects the redistribution of metals such as Al and Fe (Courchesne & Hendershot, 1997) but also of TE in podzolic profiles (Kabata-Pendias, 2011). Studies on the long-term monitoring of anthropogenic Pb in the forest floor of soils from northeastern United States have shown that Pb tends to migrate from the humus layer towards the podzolic B horizon (Johnson & al., 1995) where Pb binds with OM and Fe oxides (Ferro-Vasquez, 2017).

Vegetation also impacts on the vertical redistribution of TE in soils through biocycling, (Jobbagy & Jackson, 2001). This biological uplift phenomenon is caused by the uptake of TE by plant roots, their transport to leaves and their subsequent return to the forest floor via litterfall, causing a TE enrichment at soil surface over time (Kraepiel & al., 2015). Biocycling mostly affects essential elements, such as Cu and Zn, but studies have also found Cd to be strongly impacted (Richardson & Friedland, 2016). TE accumulation in aerial parts further varies as a function of tree species. McGee & al. (2007) have found that TE enrichment in the topsoil is less important under a coniferous than a deciduous canopy. Pioneer species also tend to accumulate more TE than their late-succession counterpart (Tarricone & al., 2015). The birch genera, especially yellow birch (*Betula alleghaniensis*), is known to accumulate high Cd and Zn concentrations in leaves, hence enriching the forest floor in these metals (Munro & Courchesne, 2019).

Since stand age impacts vegetation composition, OM content and soil acidity, it can be hypothesized that it also affects the behavior of TE in soils. In this study, we compared the distribution and chemistry of TE in the soil profiles (Podzols) of two adjacent forests sites where pedogenesis evolved under the same parent material, climate, and topography but, at least for the last centuries, under forest stands of distinct composition and age. This forest age difference between proximal sites provides natural conditions for the study of the impact of contrasted biogeochemical processes on the behavior of a series of TE (As, Cd, Cu, Pb, V and Zn). Therefore, the aim of this study was to demonstrate how biogeochemical conditions affect the mobility and

retention of TE in podzols, in particular how stand age impacts the cycling of TE in soils through its influence of soil genesis. In this context, the specific objectives of this comparative study were to 1) measure the distribution of acid-extractable and water-soluble TE concentrations in the soil profiles of the two sites; 2) highlight the differences and similarities in TE concentration and content as a function of site age, soil horizons and TE type and 3) identify the main biogeochemical processes controlling TE distribution and redistribution in the podzols of these two age-contrasted forest sites.

Methodology

Study site

The study took place at Lac Croche, located at the *Station de biologie des Laurentides* (SBL), approximately 80 km north of Montreal, Quebec (Figure 1). The study site is in the sugar maple-yellow birch bioclimatic domain. Mean annual air temperature is 3.6 °C and mean annual precipitations are 1100 mm, of which 30% falls as snow (Bélanger & al., 2004). The bedrock is Precambrian anorthosite of the Morin Series. The soils are classified as ferro-humic and humo-ferric podzol podzols (Soil Classification Working Group, 1998) and developed on well-drained till composed of anorthosite, granite and gneiss, whose mineralogy is dominated by quartz, plagioclases, and K-feldspars with minor amounts of interstratified minerals (Courchesne & al., 2005).

A comparative approach was used throughout this study, involving two sites located 150 meters apart at the SBL: the Island and the Hillslope. The Island of Lac Croche harbors an old-growth forest that has been protected from severe disturbances over the last few centuries. On the

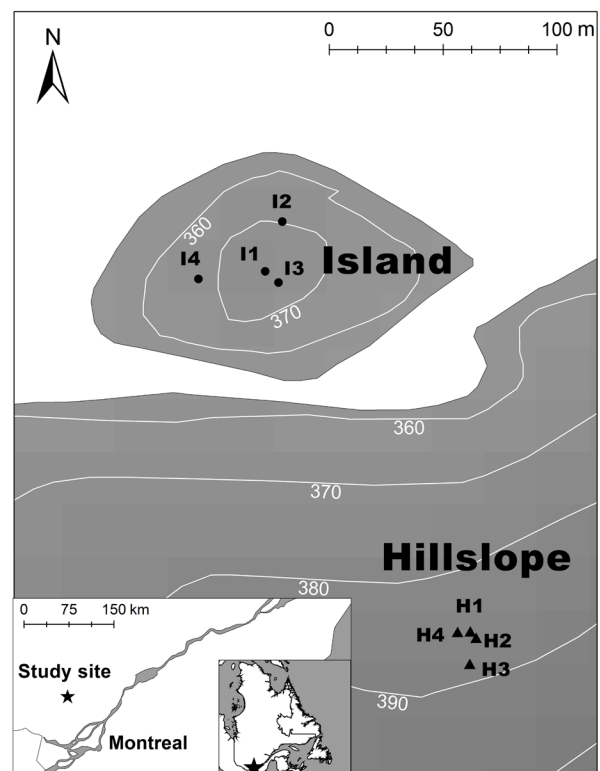


Figure 1 – Topographic map of the two study sites: the Island and the Hillslope. The location of the soil profiles sampled on the Island and on the Hillslope are represented by circles and triangles, respectively.

other hand, a younger forest is established on the Hillslope, located directly south on the mainland, where a wildfire completely burned the area in 1923 (Savage, 2001).

Time elapsed since the last fire was determined by dendrochronology on pioneer species such as white birch (*Betula papyrifera*) and large-toothed aspen (*Populus grandidentata*), setting the age of the Hillslope forest at approximately a hundred years old. The Island forest, however, is estimated to be at least twice older because living eastern white cedars (*Thuja occidentalis*) trees 180 years old were found and dated using dendrochronology. Since it is located on a small island, the forest has been mostly spared from fires and human activity. A few fire scars were observed on trees, indicating that the fire has reached the Island, but far less severely and frequently than on the Hillslope. This difference in disturbance frequency is further highlighted by the thickness of the forest floor where the organic horizons are four times thicker on the Island compared to the Hillslope.

The vegetation differs amongst the two forests: the Island is dominated by coniferous species, including late-succession species such as eastern white cedar and white pine (*Pinus strobus*). The tree stratum also contains varying amount of balsam fir (*Abies balsamea*), red spruce (*Picea rubens*), white birch and red maple (*Acer rubrum*). The Hillslope is colonized by deciduous species, mostly early-succession species like red maple, sugar maple (*Acer saccharum*), yellow birch (*Betula alleghaniensis*) and white birch with striped maple (*Acer pensylvanicum*), North American beech (*Fagus grandifolia*) and large-toothed aspen as accompanying species.

Over the last millennia, the soils on both the Island and the Hillslope developed under very similar pedogenetic conditions, from the same parent material and under the same climate and hill topography. However, they bear significant morphological differences that are mainly explained by their distinct disturbance regimes that impacted the development of organic horizons and the tree cover composition, leading to variations in soil chemistry, such as organic matter content and pH. Moreover, the sites are not located near any significant, past or present, point source of TE although Munro & Courchesne (2019) found appreciable amounts of Cd, Cu and Zn in the soil organic horizons. Thus, the two forests – Island and Hillslope – offer promising conditions to establish the influence of soil chemistry and vegetation on the behavior of TE in podzols.

Field sampling

On both forests, four pedons were dug to the C horizon or until the bedrock was reached, for a total of eight soil profiles (Figure 1). Every horizon of each soil profile was identified, characterised according to the Canadian System of Soil Classification (Soil Classification working Group, 1998), and sampled using plastic tools to be analysed in laboratory. The profiles consist of around ten soil horizons each, for a total of 77 horizons sampled (Island: $n=38$; Hillslope: $n=39$). Bulk density was obtained using Kubiena boxes, by sampling a known volume of undisturbed soil that was thereafter dried and weighted. Density could not be measured for the thinner horizons and was interpolated for the missing measures according to the linear equation (1), where y represents bulk density (g cm^{-3}), and x represents depth (cm).

$$(1) \quad y = -73.584x + 33.741 \quad R^2 = 0.7784$$

Vegetation survey

A vegetation survey was done on an 8-meter radius zone around each pedon (approximately 200 m² surface). Every tree in these zones were identified, geolocalised and their dimensions measured. Trees with a diameter at breast height (DBH) lesser than 3 cm were not considered. DBH was determined manually using a calibrated measuring tape. Species stratum was measured with a Hagagun altimeter.

The DBH measures of every tree found in the 200 m² zone surrounding each pedon were used in allometric equations to estimate the foliar biomass of each species to assess the composition of the annual litterfall flux to the soil surface. Adequate allometric equations from the review by Ter-Mikaelian & Korzhukin (1997) were chosen based on similarity of the forested environments and DBH range. These equations are all in the form of $M = aD^b$, where M is the foliar biomass of an individual tree (dried, kg), D is the DBH (cm), and a and b are parameters (Table 1).

For deciduous species, the estimated dry foliar biomass was considered as the annual litterfall flux to the soil surface ($\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$). For coniferous species, however, the foliar biomass was divided by their respective needle longevity to estimate the annual litterfall flux. The average needle longevity used in this study were based on the following observations of Barnes & Wagner (1981): three years for *Abies balsamea*, five years for *Picea rubens*, 2.5 years for *Pinus strobus* and five years for *Thuja occidentalis*. The annual litterfall of each species were then calculated as

the summed litterfall contribution from every tree of the same species in the 200 m² zone surrounding each pedon. However, this method slightly overestimates the litterfall flux for the trees that are found near the limit of the 200 m² zone since their total foliar biomass is considered but a part of their litter presumably falls outside of the selected zone. Yet, it still offers a good estimation of the litter composition by tree species.

Table 1 - Allometric equations used to estimate the dry foliar biomass (kg per tree) of each tree species.

Species	Reference	<i>a</i>	<i>b</i>	DBH range (cm)	<i>R</i> ²	Region of study
<i>Abies balsamea</i>	Ker, 1984	0.0998	1.6421	0 - 36	0.848	Nova Scotia, New Brunswick
	Young & al., 1980	0.0089	2.4506	3 - 51	0.945	Maine
<i>Acer rubrum</i>	Young & al., 1980	0.0249	1.8322	3 - 66	0.953	Maine
<i>Acer saccharum</i>	Young & al., 1980	0.0164	1.8901	3 - 66	0.951	Maine
<i>Betula alleghaniensis</i>	Young & al., 1980	0.0155	1.9783	3 - 66	0.963	Maine
<i>Betula papyrifera</i>	Young & al., 1980	0.0162	2.0494	3 - 51	0.962	Maine
<i>Fagus grandifolia</i>	Young & al., 1980	0.0183	1.9158	3 - 66	0.94	Maine
	Ker, 1980	0.0233	1.6303	2 - 29	0.869	New Brunswick
<i>Populus grandidentata</i>	Perala & Alban, 1994	0.0027	2.2750	3 - 45	0.852	Upper Great Lakes
<i>Picea rubens</i>	Ker, 1984	0.0495	1.8761	0 - 37	0.91	Nova Scotia, New Brunswick
<i>Pinus strobus</i>	Young & al., 1980	0.0183	1.9674	3 - 66	0.963	Maine
<i>Thuja occidentalis</i>	Perala & Alban (1994)	0.0100	2.3030	4 - 31	0.893	Upper Great Lakes
	Young & al., 1980	0.1496	1.3352	3 - 51	0.961	Maine

Laboratory analyses

Soil samples were first dried and sieved at 2 mm and at 0.5 mm. Organic horizons (L, F and H) were also ground before the sieving process. Total TE concentrations (As, Cd, Cu, Pb, V, Zn) were determined following a hot acid extraction (Wilson, Braithwaite & Pyatt, 2005). This method using nitric acid (HNO₃) gives a pseudo-total concentration since some silicate minerals are not completely dissolved.

To obtain an estimation of the bioavailable TE fraction in soils, water-soluble TE (TE_w) concentrations were also estimated (MacDonald, Bélanger & Hendershot, 2004). MiliQ ultrapure water was added to samples sieved to 0.5 mm and the mixture was allowed to react for 2h. After centrifugation and phase separation, conductivity and pH analyses were rapidly carried out on the fresh solution samples before filtration to 0.45 μm with nylon membranes. Filtered solution were stored after adding 0.4 mL of 50% (v/v) HNO_3 .

Acid-extracted and water-soluble TE concentrations were measured using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS; Perkin Elmer NexION 300x). Precision and replicability were validated by analysing samples in triplicate and by using internal and certified external quality-controls throughout the analysis. The TE detection limit for the method is shown in table 2.

Table 2 – Detection limit of TE ($\mu\text{g L}^{-1}$)

As	Cd	Cu	Pb	V	Zn
0.0051	0.0053	0.0033	0.0004	0.0037	0.0186

For every soil sample, pH was measured using a pH-meter in ultrapure water and in CaCl_2 using a soil: solution ratio of 1:2 for mineral horizons and 1:10 for organic horizons (Hendershot, Lalonde & Duquette, 2007).

Total organic carbon (C_{org}) content was measured through loss on ignition (LOI) according to Skjemstad & Baldock, 2007). Quality control was assessed using reference samples (dextrose and CaCO_3) and by duplicating every ten samples.

Dissolved organic carbon (DOC) was analysed by a carbon analyser (Shimadzu TOC-V total organic carbon analyzer) following on the solutions used to determine the water-soluble TE concentration. For each solution sample, a 4 mL volume was diluted 5X before DOC analysis. Precision was validated by analysing samples in triplicate and by using internal and certified external quality-controls throughout the analysis.

Sodium pyrophosphate, ammonium oxalate and dithionite-citrate were used to extract the Fe, Al and Si oxides present in different forms: crystalline, amorphous, and bound to OM (Courchesne & Turmel, 2007). Pyrophosphate extraction provides the concentration of Fe and Al

bound to OM (Al_{OM} and Fe_{OM}). The difference between the oxalate and the pyrophosphate concentrations provides an estimate of the amorphous Fe, Al and Si fraction. Subtracting the dithionite-citrate from the oxalate concentration yields the crystalline Fe concentration.

The cation-exchange capacity (CEC) was analysed with the $BaCl_2$ method, which is adapted to the acidic conditions found in podzols (Hendershot & Duquette, 1986). After centrifugation, the solutions were filtered with Whatman #41 filter paper and analysed with by atomic absorption spectrometry (AAS) to measure the concentration in Al, Ca, Fe, K, Na, Mg, Mn. Lanthanum chloride was added for Ca and Mg analysis. The sum of individual exchangeable cations yields a CEC measure expressed in $cmol(+)kg^{-1}$.

Statistical analyses

The different soil profiles do not contain the same number of horizons, nor exactly the same horizon types but nonetheless share the same horizon sequence typical of ferro-humic podzols. Therefore, the soil horizons were clustered in six groups to perform statistical analyses: L, F, H, Ae-AB, Bhf-Bf and BC-C. For every element, significant differences ($P < 0.05$) between the Island and the Hillslope were determined using MANOVA at the horizon group level and results presented in box-and-whiskers plots.

The main environmental variables influencing acid-extracted and water-soluble TE concentrations were analysed and graphically represented using scale-two redundancy analyses (RDA) (Legendre & Legendre, 2012). Distinct RDAs were conducted on mineral horizons and on organic horizons because of the large chemical differences between them. Since variables did not follow a normal distribution and were not all expressed in the same unit, variables were normalized using the Box-Cox transformation (Legendre and Legendre, 2012) and standardized prior to the redundancy analysis. C_{org} , pH and DOC were always selected for the RDA because of their explicative relevance, even if there was some degree of collinearity with other selected variables. The other explicative variables were selected using the function `ordistep` to keep only significative variables. Pearson's correlations between TE concentrations (acid-extracted and water-soluble) and environmental variables were also used to assess the strength of their relationships.

Results

1. Chemical properties and TE distribution in soil profiles

Chemical properties - The soil of the undisturbed forest of the Island was strongly acidic and significantly more acid than the soil of the Hillslope throughout the whole profile as shown by the pH values measured in water (Table 3). The pH values measured in CaCl₂, assessing some of the exchangeable acidity, were significantly lower on the Island (difference of up to 1.33 pH unit) but only at the soil surface (organic and A horizons). The pH values in CaCl₂ were highly acidic, even for a podzol.

The C_{org} content was significantly greater on the Island than on the Hillslope (Figure S1). Yet, this difference was limited to the organic horizons – a pool containing 4.6 times more C_{org} in the undisturbed forest. This was mostly due to the thicker organic horizons and the significantly higher C_{org} concentration in the L and H horizons of the Island (Table 3). Similarly, dissolved organic carbon (DOC) concentration was significantly higher in the L horizon of the older forest, but also in its podzolic B horizon even if no such difference was observed in the B horizon in terms of total C_{org} concentration.

Table 3 – Mean (\pm standard variation) soil chemical properties in the horizons of the four profiles of the Island and the Hillslope sites: thickness, pH in water, pH in CaCl₂, total organic carbon (C_{org}), dissolved organic carbon (DOC), cation exchange capacity (CEC), Na-pyrophosphate-extractable Al (Al_{OM}) and Fe (Fe_{OM}), and crystalline Fe (Fe_{cris}). See Table S1 for raw data.

Site	Horizon Group	n	Thickness (cm)	pH H ₂ O	pH CaCl ₂	C _{org} (g kg ⁻¹)	DOC (g kg ⁻¹)	CEC (cmol(+)kg ⁻¹)	Al _{OM} (g kg ⁻¹)	Fe _{OM} (g kg ⁻¹)	Fe _{cris} (g kg ⁻¹)
Island	L	4	4 (1.0)	4.03 (0.16)	3.73 (0.17)	556.6 (10)	28.18 (13.0)	42.54 (3.9)	-	-	-
	F	4	9 (1.3)	3.51 (0.12)	2.61 (0.16)	538.4 (13)	5.42 (1.16)	26.60 (6.7)	-	-	-
	H	4	27 (4.3)	3.45 (0.11)	2.43 (0.3)	550.9 (17)	3.37 (1.42)	21.25 (11.6)	-	-	-
	Ae-AB	5	4 (0.8)	3.96 (0.07)	2.96 (0.16)	16.96 (9.5)	0.18 (0.09)	2.74 (1.96)	0.84 (1.01)	1.14 (1.60)	1.73 (1.49)
	Bhf-Bf	15	8 (3.5)	4.41 (0.40)	3.75 (0.57)	90.03 (49.9)	0.37 (0.30)	4.99 (6.76)	6.30 (3.63)	4.56 (5.27)	14.73 (8.4)
	BC-C	6	13 (2.2)	4.94 (0.18)	4.63 (0.21)	31.52 (25.4)	0.16 (0.12)	0.58 (0.12)	2.34 (1.61)	0.36 (0.33)	6.08 (6.84)
Hillslope	L	4	2 (1.0)	4.81 (0.23)	4.27 (0.22)	454.7 (47)	8.11 (3.94)	52.83 (8.5)	-	-	-
	F	4	4 (0.5)	4.20 (0.24)	3.52 (0.20)	513.4 (19)	4.16 (0.84)	35.84 (6.81)	-	-	-
	H	4	5 (0.5)	4.03 (0.43)	3.12 (0.33)	390.8 (74)	2.09 (1.14)	26.31 (5.11)	-	-	-
	Ae-AB	4	5 (0.9)	4.38 (0.27)	3.35 (0.19)	24.35 (5.3)	0.19 (0.05)	2.11 (0.74)	0.54 (0.22)	1.93 (1.40)	2.09 (1.29)
	Bhf-Bf	19	9 (3.0)	4.91 (0.22)	4.07 (0.22)	94.36 (36.9)	0.14 (0.11)	6.79 (2.33)	10.67 (5.3)	9.73 (10.23)	4.94 (1.94)
	BC-C	4	13 (0.0)	5.33 (0.26)	4.48 (0.20)	31.72 (6.6)	0.04 (0.01)	0.58 (0.14)	3.57 (0.96)	0.78 (0.55)	1.94 (0.87)

*Bold letters represent a significant difference between the Hillslope and the Island sites with MANOVA ($P < 0.05$)

Table 3 also indicates that the Hillslope had a significantly larger cation exchange capacity (CEC) in its Bhf-Bf horizons. The CEC measures the total negative charges present at the surface of soil particles that are available to retain cations. In podzols, CEC mostly depends on OM content and pH – where more OM and a high pH increase CEC. The Na-pyrophosphate-extractable Al and Fe were greater in the Bhf-Bf horizons, which is typical of podzols, and showed similar concentrations in the mineral horizons of both sites. However, crystalline Fe concentration was approximately three times higher in the podzolic horizon of the older stand (Table 3).

Trace element concentration - As expected, since the sites were not located near a significant point source, the TE concentrations were below the criteria for human health. However, Cd, Pb and Zn showed higher concentrations than the natural background level and some TE even had higher concentrations than the ecotoxicological thresholds (Figure 2) proposed by the European Union (EU, 2007) and the US Environmental Protection Agency (US EPA, 2005). More precisely, the organic horizons of the Hillslope showed concentrations above the predicted no-effect concentration for soil organisms (Cd, Zn) and plants (Pb, Zn). According to the US EPA, the TE concentrations found in some of the profiles could affect avian (Cd, Cu, Pb, V, Zn) and mammalian wildlife (Cd, Pb, Zn).

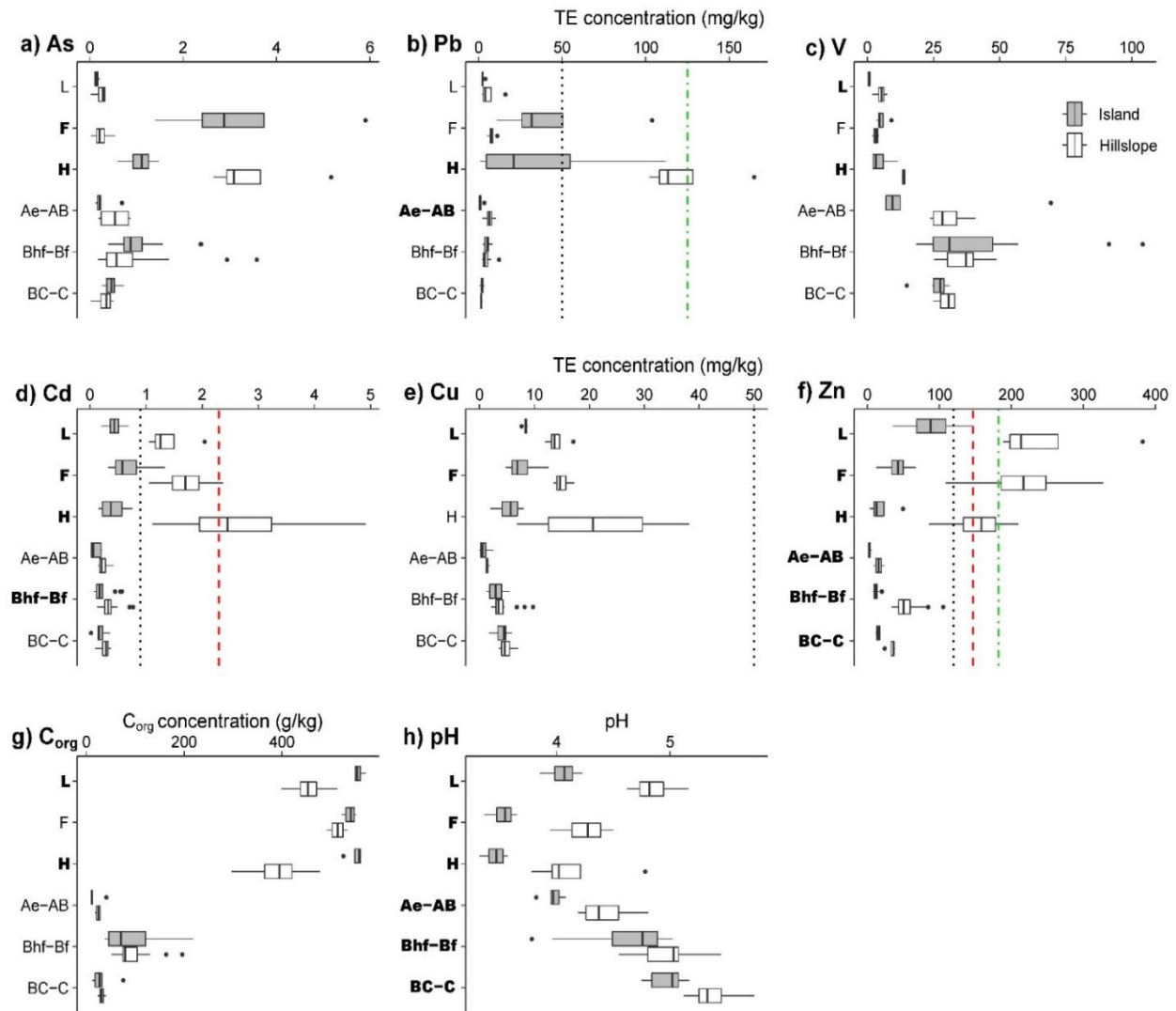


Figure 2 – Box and whiskers plots of soil acid-extractable trace element (TE) concentration (mg/kg, dry mass), organic C concentration (C_{org} , g/kg, dry mass) and pH in water in the horizons of the four profiles of the Island versus the four profiles of the Hillslope sites, respectively. The horizon samples ($n=77$) are distributed as follows: L ($n_{Island} = 4$; $n_{Hillslope} = 4$); F ($n_{Island} = 4$; $n_{Hillslope} = 4$); H ($n_{Island} = 4$; $n_{Hillslope} = 4$); Ae-AB ($n_{Island} = 5$; $n_{Hillslope} = 4$); Bhf-Bf ($n_{Island} = 15$; $n_{Hillslope} = 19$); BC-C ($n_{Island} = 6$; $n_{Hillslope} = 4$). Horizons in bold letters indicate that the difference between the Island and the Hillslope sites is significant with MANOVA ($P < 0.05$). The black dotted line represents the natural background TE level, criteria A (not available for V), defined by the Ministry of environment of Quebec (MELCC, 2021). The dashed red line and the dashed and dotted green line represent the threshold concentrations (mg/kg, dry mass) for soil organisms and plants, respectively (US EPA, 2005). See Table S2 for the raw data of TE concentration in each horizon and Table S3 for threshold concentrations.

Acid-extractable (pseudo-total) concentrations followed a pattern of enrichment in organic horizons compared to mineral soil for all TE except V (Figure 2; Table 4). It was also in the organic horizons that the major differences between the two sites were mostly observed: all acid-extractable TE showed greater concentrations in the organic horizons of the Hillslope than on the Island, except for As in the F horizon. For example, the humus layer of the younger stand had total Cd concentrations that were 2.4 to 6.5 times higher, and total Zn concentrations that were 2.7 to 8 times higher in comparison to the older stand. Zn seemed especially affected by the contrasting conditions between the two forests since it had significantly higher concentrations on the Hillslope throughout all organic and mineral horizons.

Table 4 – Mean (\pm standard variation) acid-extractable (mg kg⁻¹, dry mass) and water-soluble (μ g kg⁻¹, dry mass) trace element (TE) concentrations in the horizons of the four soil profiles of the Island and the Hillslope sites. See Table S2 for raw data.

Site	n	Horizon	Acid-extractable concentration (mg TE kg ⁻¹ soil, dry mass)						
			As	Cd	Cu	Pb	V	Zn	
Island	4	L	0.14 \pm 0.05	0.44 \pm 0.20	8.37 \pm 0.51	2.73 \pm 0.85	0.66 \pm 0.46	89.44 \pm 45.62	
	4	F	3.26 \pm 1.89	0.70 \pm 0.44	7.79 \pm 3.39	44.60 \pm 40.68	5.46 \pm 2.48	41.03 \pm 22.23	
	4	H	1.07 \pm 0.37	0.42 \pm 0.27	5.36 \pm 2.59	38.61 \pm 51.21	4.98 \pm 4.45	19.47 \pm 20.41	
	5	Ae-AB	0.28 \pm 0.23	0.08 \pm 0.09	0.84 \pm 1.01	0.81 \pm 1.20	8.97 \pm 27.11	2.11 \pm 1.95	
	15	Bhf-Bf	1.06 \pm 0.60	0.22 \pm 0.16	2.97 \pm 1.26	5.09 \pm 1.72	41.63 \pm 25.36	12.00 \pm 3.27	
	6	BC-C	0.47 \pm 0.16	0.18 \pm 0.11	4.05 \pm 1.47	2.17 \pm 1.10	25.76 \pm 5.78	14.97 \pm 2.80	
Hillslope	4	L	0.23 \pm 0.14	1.40 \pm 0.44	14.06 \pm 2.16	6.41 \pm 6.47	5.01 \pm 2.41	249.5 \pm 89.85	
	4	F	0.25 \pm 0.21	1.71 \pm 0.54	15.07 \pm 1.62	7.87 \pm 2.53	3.17 \pm 1.06	217.4 \pm 89.53	
	4	H	3.50 \pm 1.13	2.74 \pm 1.59	21.59 \pm 13.78	123.4 \pm 28.20	13.71 \pm 0.51	153.1 \pm 51.62	
	4	Ae-AB	0.53 \pm 0.36	0.24 \pm 0.12	1.41 \pm 0.36	6.49 \pm 3.39	30.36 \pm 7.73	15.93 \pm 6.44	
	19	Bhf-Bf	0.94 \pm 0.92	0.35 \pm 0.16	4.11 \pm 2.02	4.47 \pm 2.42	35.72 \pm 7.03	55.13 \pm 18.36	
	4	BC-C	0.31 \pm 0.21	0.26 \pm 0.12	4.91 \pm 1.51	1.58 \pm 0.53	29.93 \pm 3.93	33.71 \pm 6.63	
Site	n	Horizon	Water-soluble concentration (μ g TE kg ⁻¹ soil, dry mass)						
			As _w	Cd _w	Cu _w	Pb _w	V _w	Zn _w	
Island	4	L	7.61 \pm 3.79	20.08 \pm 5.83	309.2 \pm 133.9	56.36 \pm 17.93	7.57 \pm 5.99	9607 \pm 3455	
	4	F	45.63 \pm 27.65	6.85 \pm 2.96	71.47 \pm 23.32	132.8 \pm 82.50	84.83 \pm 23.28	578.2 \pm 273.0	
	4	H	113.7 \pm 112.6	2.12 \pm 2.40	19.68 \pm 21.01	105.1 \pm 190.4	146.4 \pm 106.3	157.9 \pm 182.7	
	5	Ae-AB	3.80 \pm 2.41	0.11 \pm 0.06	3.23 \pm 2.39	0.79 \pm 0.60	5.59 \pm 3.85	1.19 \pm 13.04	
	15	Bhf-Bf	4.60 \pm 5.86	1.37 \pm 1.07	7.66 \pm 18.54	1.28 \pm 0.67	5.07 \pm 8.14	12.91 \pm 9.49	
	6	BC-C	0.62 \pm 0.35	0.74 \pm 0.51	1.38 \pm 0.51	0.42 \pm 0.28	0.37 \pm 0.14	22.44 \pm 40.98	
Hillslope	4	L	15.62 \pm 7.62	21.66 \pm 10.33	176.3 \pm 40.58	22.17 \pm 10.00	7.19 \pm 4.77	8748 \pm 4758	
	4	F	19.57 \pm 6.68	13.72 \pm 5.61	116.3 \pm 17.01	13.66 \pm 3.59	19.68 \pm 5.73	3737 \pm 2138	
	4	H	78.88 \pm 27.33	8.23 \pm 7.28	43.80 \pm 22.30	126.0 \pm 78.95	75.81 \pm 28.31	880.4 \pm 651.9	
	4	Ae-AB	13.22 \pm 4.56	1.16 \pm 0.74	3.24 \pm 2.03	5.53 \pm 4.76	14.28 \pm 4.99	338.8 \pm 443.3	
	19	Bhf-Bf	4.17 \pm 5.19	0.98 \pm 0.98	7.65 \pm 20.83	0.35 \pm 0.34	4.28 \pm 3.69	122.3 \pm 171.6	
	4	BC-C	0.39 \pm 0.18	0.10 \pm 0.05	26.46 \pm 49.80	0.41 \pm 0.73	1.34 \pm 0.53	5.73 \pm 8.14	

*Bold letters represent a significant difference between the Hillslope and the Island with MANOVA ($P < 0.05$)

Water-soluble TE concentrations (TE_w), estimating the concentration in the soil solution, were much lower than their acid-extractable counterparts (Table 4): the TE_w concentration represented a range from 0.02% to 15% of their total concentrations in organic horizons and from 0 to 9% in the mineral horizons (Table 5). The TE_w concentrations were higher in organic horizons

and decreased with depth in mineral horizons. It should also be noted that the water-soluble concentrations did not follow the same profile pattern as the acid-extractable concentrations.

The percentage of TE in solution ($TE_w: TE$) was significantly greater on the Island than on the Hillslope for all TE in the L horizon - except for As - and in all organic horizons for V (Table 5). Also, Zn was the most soluble TE, especially in the organic horizons of the Island, with 11.74% of the total concentration being water-soluble in the L horizon.

Table 5- Mean ratio of water-soluble to acid-extractable trace element concentration ($TE_w: TE$, %) in the soil horizon groups of the Island and the Hillslope.

Horizon	As		Cd		Cu		Pb		V		Zn	
	Island	Hillslope	Island	Hillslope	Island	Hillslope	Island	Hillslope	Island	Hillslope	Island	Hillslope
L	5.14	5.65	5.14	1.51	3.64	1.27	2.21	0.52	1.40	0.16	11.74	3.38
F	1.77	8.04	1.16	0.78	0.97	0.78	0.40	0.19	1.71	0.68	2.22	1.61
H	4.94	2.25	0.40	0.43	0.35	0.30	0.20	0.11	3.31	0.56	0.69	0.69
Ae-AB	2.13	3.80	0.23	0.47	0.77	0.26	0.09	0.07	0.06	0.05	0.04	1.76
Bhf-Bf	0.35	0.41	0.82	0.27	0.48	0.23	0.03	0.01	0.01	0.01	0.11	0.24
BC-C	0.14	0.56	0.63	0.05	0.04	0.74	0.02	0.04	0.00	0.00	0.14	0.02

*Bold letters represent a significant difference between the Hillslope and the Island with MANOVA ($P < 0.05$)

Total trace element content – When considering the density and thickness (Table S1) of each horizon to assess total TE content, only As had a significantly higher content in the organic horizons of the Island even though they were about four times thicker than on the Hillslope (Figure 3). While Pb content showed no significant difference between the humus layer of both sites, it is important to note that there is a strong variation of Pb content within the different profiles of the Island (range of 0.4 to 4 g/m² in the LFH layer; Figure 3). Also, the Bhf-Bf horizons of the younger stand contained approximately 4.5 times more Zn than its counterpart of the older stand, leading to a significantly higher Zn content sum in the whole profile of the Hillslope. When normalised for horizon thickness, Cd, Cu and Zn had a significantly higher content in the organic horizons of the Hillslope (Figure 4).

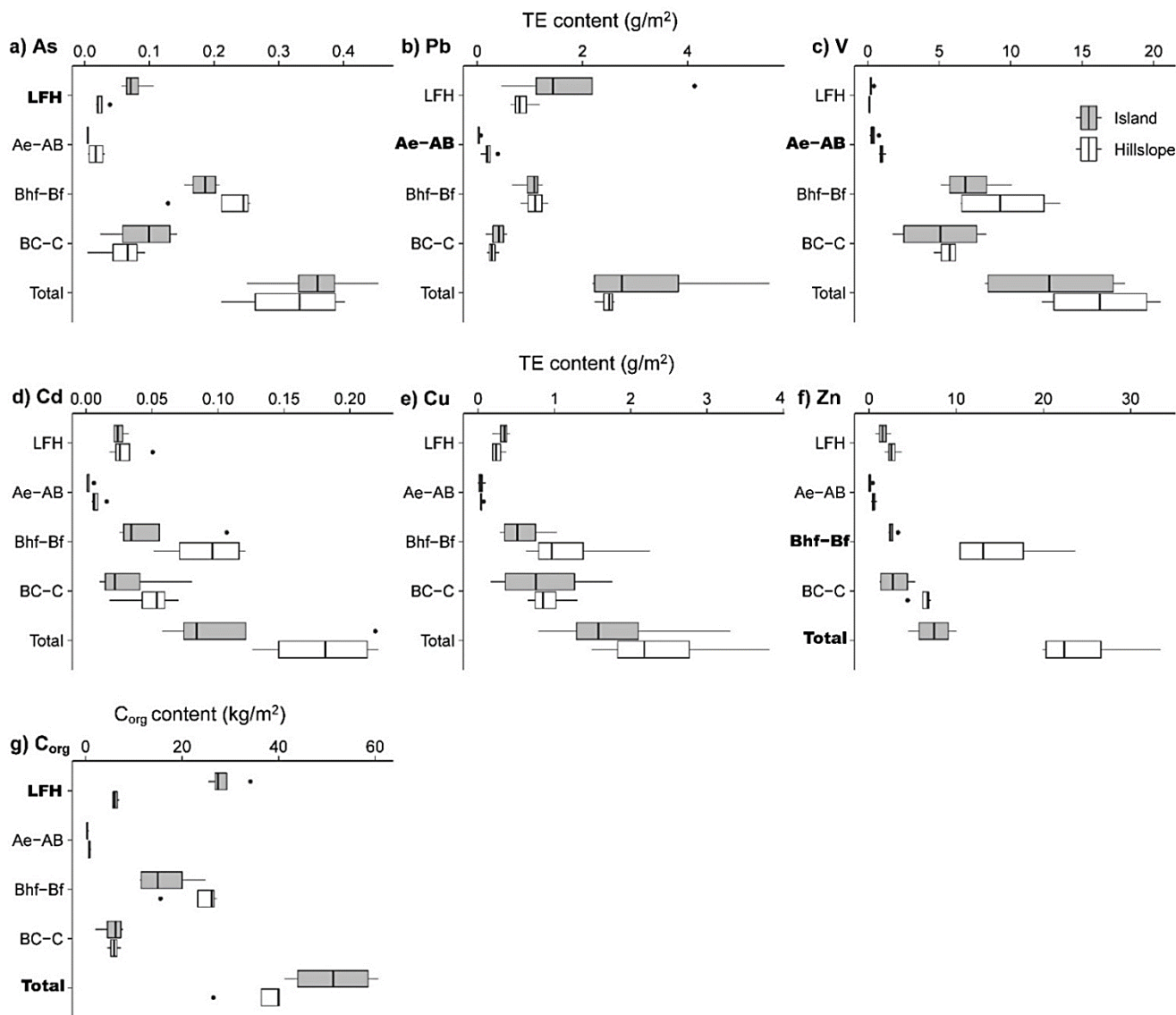


Figure 3 – Box and whiskers plots of acid-extractable trace element (TE) content (g per horizon group for a surface of 1m²) and C_{org} content (kg per horizon group for a surface of 1m²) of the four soil profiles of the Island and the Hillslope, respectively. For each horizon group (LFH, Ae-AB, Bhf-Bf, BC-C and Total) of a given profile, the TE or C_{org} content of all the horizons within that group are summed. For a given element and site, the box and whiskers plot of a horizon group is composed of a content value for each of the four profiles of that site ($n_{\text{Island}} = 4$ and $n_{\text{Hillslope}} = 4$ in every horizon group). Horizon designations in bold letters indicate that the difference between the Island and the Hillslope is significant with MANOVA ($P < 0.05$). See Table S4 for the raw data of TE content in each horizon.

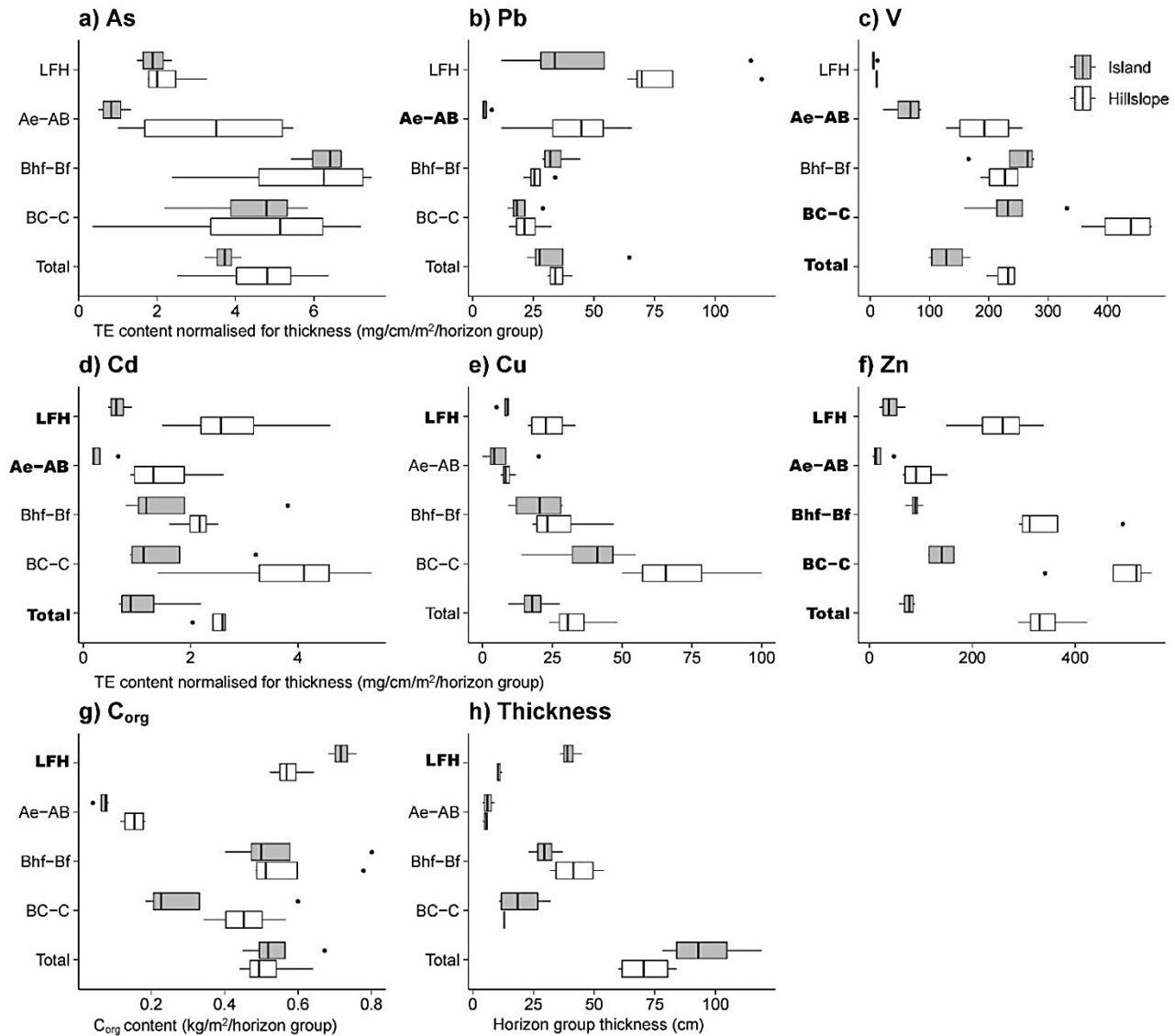


Figure 4- Box and whiskers plots of acid-extractable trace element (TE) content normalised for soil thickness (mg TE/cm soil/m² per horizon group), C_{org} content normalised for soil thickness (kg C/cm soil/m² per horizon group) and thickness of horizon groups (cm) for the four soil profiles of the Island and the Hillslope sites, respectively. For each horizon group (LFH, Ae-AB, Bhf-Bf, BC-C and Total) of a given profile, the TE or C_{org} content of all the horizons within that group are summed and then normalised by dividing the sum by the total thickness of the horizon group. For a given element and site, the box and whiskers plot of a horizon group is composed of a normalised content value for each of the four profiles of that site ($n_{\text{Island}} = 4$ and $n_{\text{Hillslope}} = 4$ in every horizon group). Horizon designations in bold letters indicate that the difference between the Island and the Hillslope sites is significant with MANOVA ($P < 0.05$).

2. Differential impact of vegetation on TE

Higher concentrations of acid-extractable Cd, Cu and Zn in the organic horizons of the Hillslope compared to the Island (Figure 2) suggested that these TE are affected by the deciduous vegetation present on the former site. Arsenic, Pb and V did not present the same contrast between sites. For this reason, these two groups of TE were treated separately in this section. Indeed, Figure 5 supports this elemental partition and indicates that Cd, Cu and Zn concentrations were significantly associated with the presence of *Betula alleghaniensis*, a higher pH and low depth, whereas As, Pb and V were inversely correlated with pH and DOC.

Organic horizons

The redundancy analysis (RDA) of acid-extractable and water-soluble Cd, Cu and Zn concentrations in organic horizons (Figure 5a) showed that 82% of total variance was explained by the selected environmental variables ($P < 0.001$), of which 73% was jointly driven by pH, CEC and depth ($P < 0.001$) on axis 1 and 23% was associated to DOC and C_{org} ($P < 0.001$) on axis 2. The RDA further showed that acid-extractable Cd, Cu and Zn concentration variation was mostly correlated with the tree species found on the Hillslope, especially *Betula alleghaniensis* (Cd: $r = 0.74$; Cu: $r = 0.62$; Zn: $r = 0.70$). Zn concentration variation was also strongly correlated to pH ($r = 0.74$) and to CEC ($r = 0.68$). For all three metals, water-soluble concentrations were correlated with CEC (Cd_w : $r = 0.79$; Cu_w : $r = 0.79$; Zn_w : $r = 0.85$) and DOC (Cd_w : $r = 0.64$; Cu_w : $r = 0.68$; Zn_w : $r = 0.59$) and were higher in the L horizon.

In Figure 5b, the RDA of acid-extractable and water-soluble As, Pb and V concentrations showed that at 47% of total variation - much less than for Cd, Cu and Zn - was explained by the environmental variables selected ($P < 0.001$), of which 75% was inversely driven by DOC ($P < 0.001$) on axis 1 whereas axis 2 was non-significant. None of these TE was strongly correlated with any tree species. Also, As_w and V_w concentrations were associated with the F and H horizons.

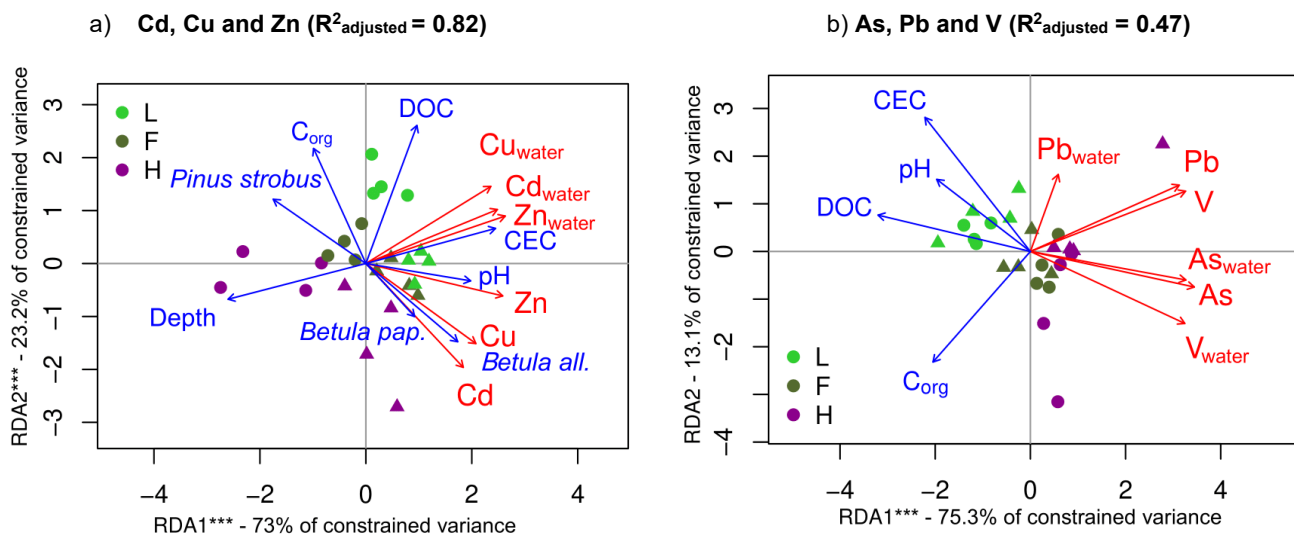


Figure 5 - Type 2 redundancy analysis (RDA) showing the relationships between environmental variables (blue) and acid-extractable or water-soluble trace element concentrations (red) in the organic horizons (L, F, and H) of the Island (circles, $n = 12$) and the Hillslope (triangles, $n = 12$) sites for a) Cd, Cu and Zn and b) As, Pb and V. *** $P < 0.001$

Mineral horizons

Cd, Cu and Zn - In mineral horizons, water-soluble Cd, Cu and Zn concentration variation was poorly explained by the selected environmental variables, meaning that some other properties would be needed to understand the distribution of the TE_w concentration for Cd, Cu and Zn. For this reason, this section will focus on their acid-extractable (pseudo-total) form.

The RDA of acid-extractable Cd, Cu and Zn concentrations in the mineral horizons of the Island (Figure 6a) showed that 71% of the total variance was explained by the selected environmental variables ($P < 0.001$), of which 64% was driven by pH ($P < 0.001$) on axis 1 and 32% was associated to DOC ($P < 0.05$) on axis 2. The Cu and Zn concentration variation were mostly correlated with pH (Cu: $r = 0.50$; Zn: $r = 0.70$) and depth for Cu ($r = 0.61$) whereas Cd variation was better explained by Al_{OM} ($r = 0.53$) and inversely by DOC ($r = -0.38$).

The RDA of Cd, Cu and Zn concentrations in the mineral horizons of the Hillslope (Figure 6b) showed that 54% of the total variance was explained by the selected environmental variables ($P < 0.001$), of which 74% was driven by Al_{OM} ($P < 0.001$) on axis 1 whereas axis 2 was not significant. On the Hillslope, Cu variation was still correlated with depth ($r = 0.64$) and pH ($r =$

0.61) whereas Cd variation was correlated with Fe_{OM} ($r = 0.50$) and C_{org} ($r = 0.50$) similar to Zn that was related to Al_{OM} ($r = 0.72$) and C_{org} ($r = 0.73$).

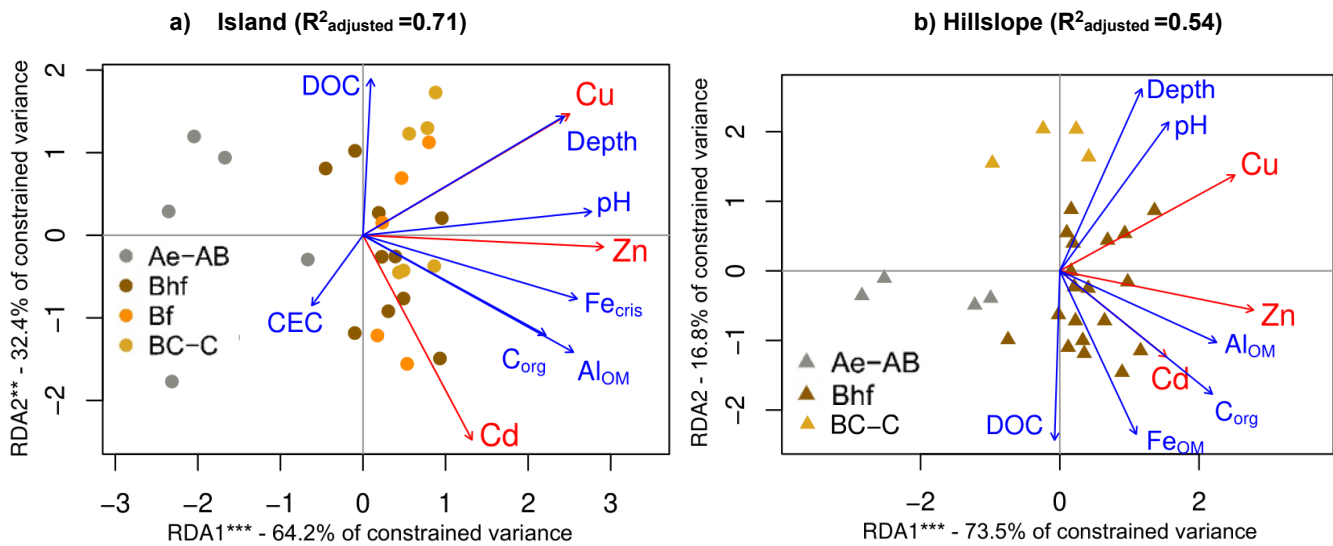


Figure 6 - Type 2 redundancy analysis (RDA) showing the relationship between environmental variables (blue) and acid-extractable Cd, Cu and Zn concentrations (red) in the mineral horizons of a) the Island (circles, $n = 26$) and b) the Hillslope (triangles, $n = 27$) sites. *** $P < 0.001$; ** $P < 0.01$; * $P < 0.05$.

As, Pb and V - The redundancy analysis of acid-extractable and water-soluble As, Pb and V concentrations in the mineral horizons of the Island (Figure 7a) showed that 81% of total variation was explained by the selected environmental variables ($P < 0.001$), of which 63% was driven by CEC and Fe_{OM} ($P < 0.001$) on axis 1 and 27% was associated (negatively) to pH ($P < 0.001$) on axis 2. On the Island, TE_{water} variation was strongly linked to CEC (As_w: $r = 0.88$; Pb_w: $r = 0.51$; V_w: $r = 0.78$), DOC (As_w: $r = 0.55$; Pb_w: $r = 0.70$; V_w: $r = 0.65$) and pH for As_w and V_w (As_w: $r = -0.78$; V_w: $r = -0.77$) whereas acid-extractable TE variation was correlated with C_{org} (As: $r = 0.89$; Pb: $r = 0.90$; V: $r = 0.60$) and Fe_{cris} (As: $r = 0.92$; Pb: $r = 0.86$; V: $r = 0.75$).

The RDA of acid-extractable and water-soluble As, Pb and V concentrations in the mineral horizons of the Hillslope (Figure 7b) showed that 72% of total variation was explained by the selected environmental variables ($P < 0.001$), of which 73% was driven by depth, pH and DOC ($P < 0.001$) on axis 1 whereas another 22% was driven by Fe_{cris} and C_{org} ($P < 0.001$) on axis 2. On the hillslope, TE_w variation was still mainly linked to DOC (As_w: $r = 0.92$; Pb_w: $r = 0.70$; V_w: $r = 0.88$). Unlike the tendency observed on the Island, Pb variation was not primarily linked to C_{org} and oxides

but was instead associated with DOC ($r = 0.80$), low pH ($r = -0.73$) and shallow depth ($r = -0.71$). The As variation was still correlated with Fe_{OM} ($r=0.83$) and V variation with Fe_{cris} ($r=0.53$).

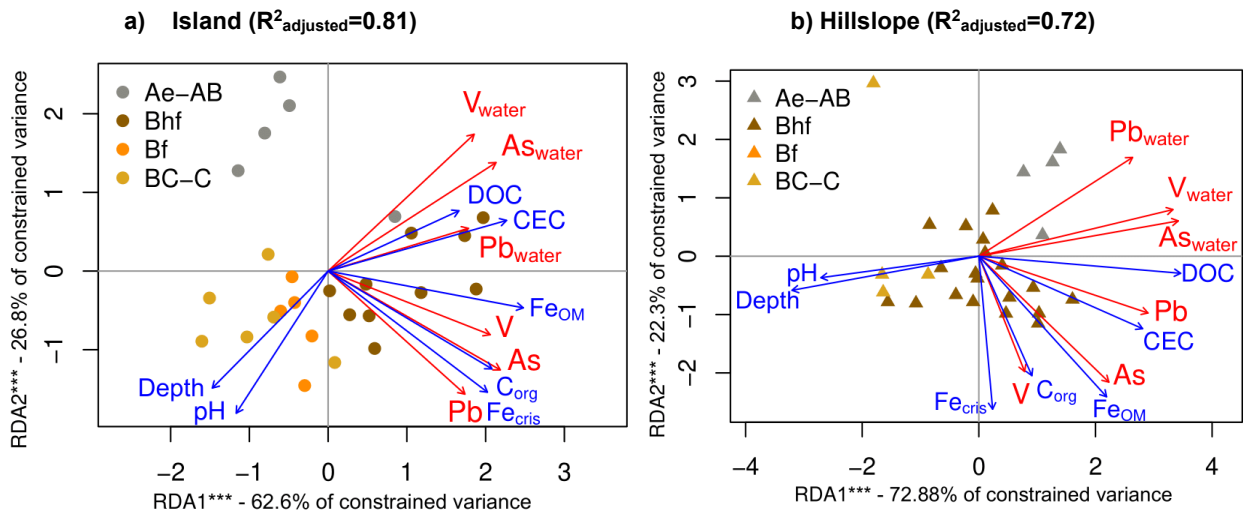


Figure 7 - Type 2 redundancy analysis (RDA) showing the relationship between environmental variables (blue) and acid-extractable or water-soluble As, Pb and V concentrations (red) in the mineral horizons of a) the Island (circles, $n = 26$) and b) the Hillslope (triangles, $n = 27$) sites. *** $P < 0.001$.

Discussion

Soil chemistry and morphology

The humus layer of the Island contained approximately 4.6 times more C_{org} than the Hillslope site (Figure 3) thus supporting the concept that old-growth forests accumulate more C_{org} in their soils than their more recent counterparts. These differences in C_{org} storage resulted from chemical (C concentration) and morphological (horizon thickness) changes and were confined to the organic horizons; no such difference in C_{org} content existed in the mineral soil.

Our study also reported a significantly larger crystalline Fe concentration in the B horizon of the older stand (Table 3). However, and despite the presence of a higher DOC concentration than in the Hillslope soils (Table 3), these Fe oxides did not contribute to an increase in the accumulation of C_{org} in mineral soils (Figure 3). We submit that the very acidic nature of the organic horizons of the older stand, with mean pH values in CaCl₂ as low as 2.43 (Table 3) strongly favored the protonation of soluble OM or the complexation of this labile OM with dissolved cations such as Al (Gruba & Mulder, 2015). These reactions prevented, at least to some extent, the efficient

binding of labile DOC with the positively charged Fe and Al oxides found in the B horizon of these podzolic soils.

Processes affecting TE distribution in the soil profiles

All TE, except for V, showed a depth-concentration pattern in soil profiles marked by their enrichment in the organic horizons compared to the mineral soil (Figure 2). The humus layer generally represents a significant pool of TE because atmospheric deposition, litterfall and throughfall cause a direct addition of TE at the soil surface, and because the high ion binding capacity of organic substances favors their retention in LFH horizons, notably for TE in the cationic form (Kraepiel & al., 2015).

The humus layer of the Island being significantly thicker and, therefore, richer in OM than at the Hillslope site, one could assume that the TE content of the organic horizons of the former would also be higher. Except for As, this was however not the case and the absolute TE content in organic horizons showed no significant difference between the two sites (Figure 3).

Biocycling

The surface enrichment pattern of Cd, Cu and Zn (Table 4; Figure 2) can, at least in part, be attributed to biological uplift. Jobbágy & Jackson (2001) described biological uplift as the process where soil elements are taken up by the tree roots, transported to the aerial parts of the plant, and subsequently returned to the soil surface through the litterfall, hence causing a net elemental translocation from soil depth to its surface.

According to RDA, the vegetation composition of the canopy was one the main drivers of the variation of Cd, Cu and Zn concentrations in organic soil, whereas it did not affect As, Pb and V as much (Figure 5). This observation imply that the trees of the Hillslope had a greater TE uptake, therefore inducing a greater translocation of TE to the forest floor via litterfall, as reported by Richardson & al. (2016) who noticed greater TE concentrations in surface soils under deciduous vegetation compared to conifers. Early succession species tend to accumulate more nutrients for their rapid growth in comparison to late-succession species that show greater resource-conservation traits (Wardle & al. 2012). The same pattern is also true for younger individuals compared to older trees within a same species (Richardson & al., 2005).

In particular, yellow birch is known to accumulate Cd and Zn in their leaves (Ott & Wattmough, 2021) and is presumably accountable for the high concentrations in the humus layer of the Hillslope (Figure 5a). Furthermore, soluble Zn_w concentration was approximately 6.5 times greater in the F horizon of the birch-dominated stand (Table 4), similar to Munro & Courchesne (2019) reporting that yellow birch litter contains significant concentrations of readily labile Zn from throughfall.

Therefore, the cycling of Cd, Cu and Zn differs in older compared to proximal younger stands because the loss of pioneer species, such as yellow birch, in the former reduces their root uptake and elemental return to the soil surface via biological fluxes (litterfall, stemflow and throughfall) (Carnol & Bazgir, 2013).

Effect of soil pH and DOC on TE retention

Our results supported that higher acid-extractable concentrations of cationic TE in the soils of the Hillslope were also attributed to soil pH (Figure 8). Indeed, pH was significantly lower in the whole soil profile of the Island (Figure 2h), a condition that can lead to greater TE leaching because the solubility of cationic TE forms – such as Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} – increases as soil pH diminishes whereas their retention declines (Kabata-Pendias, 2011).

Cd, Cu & Zn – The variation of Cd, Cu and Zn concentrations were strongly correlated with pH in the organic horizons (Figure 5). A secondary peak in Cd and Zn total concentration can be observed in the Bhf-Bf horizon of the Hillslope, but significantly less in the Island (Figure 2), which suggests that the retention of Cd and Zn were more strongly impacted by pH variation than other TE, as reported by McBride, Sauvé & Hendershot (1997).

Zn seemed to be the TE most affected by pH as the Island had a significantly lower Zn concentration throughout all horizons of the soil profile (Table 4, Figure 2) and the Zn summed content was approximately 3.3 times lower than on the Hillslope (Figure 3). On the Island, pH was the main driver of Zn variation in the mineral horizons, whereas pyrophosphate-extractable Al and C_{org} better explained Zn variation on the Hillslope (Figure 6). These observations suggest that

an appreciable amount of Zn has been leached outside of the soil profile because the conditions of the Island are too acidic to retain as much Zn on OM and Al oxides as on the Hillslope (Figure 8).

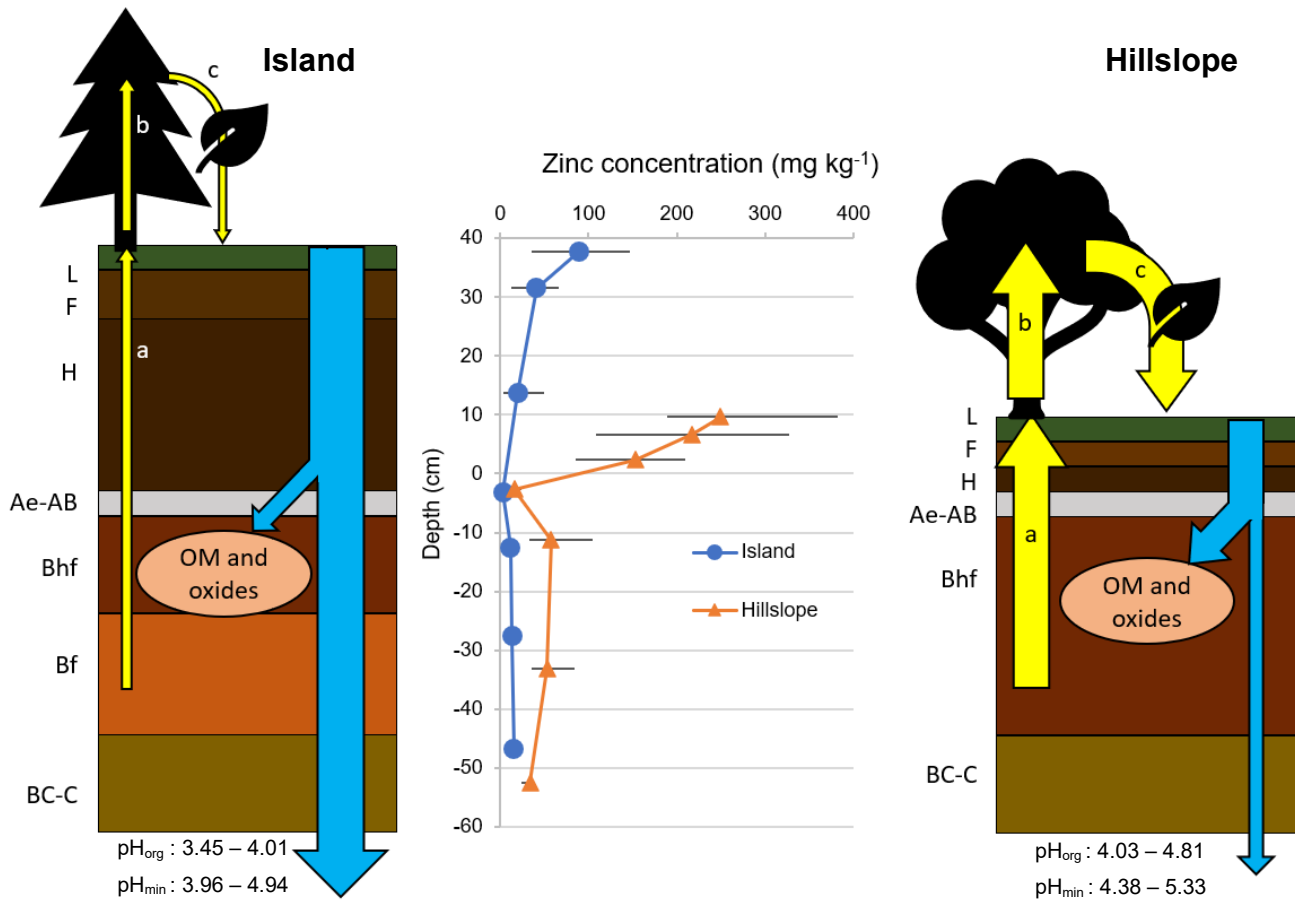


Figure 8 – Schematic of the major biogeochemical processes impacting the profile distribution of the trace elements (TE) Cd, Cu and Zn on the Island and the Hillslope sites. Arrows represent the TE fluxes with their size proportional to flux magnitude. The yellow arrows represent biocycling: a) root uptake, b) allocation and c) litterfall. Blue arrows represent leaching, either towards the B horizon where TE are retained on organic matter (OM) and oxides, or outside of the soil profile. The acid-extractable Zn concentrations (mg kg⁻¹) in soils are plotted to illustrate the differential impact of processes between sites. Ranges in mean horizon pH in water are presented for organic and mineral horizon groups.

Pb - There was no significant difference in term of absolute Pb content in the humus layer of both sites, even if it was four times thicker on the Island. Considering that the older organic horizons of the Island have been accumulating atmospheric Pb for a longer time - and presumably a greater load because of its coniferous vegetation since conifers can capture more dry deposition of TE due to their denser foliage (Michopoulos & al., 2018) the lack of contrast between the Pb content of both sites could indicate that Pb was leached from the humus layer of the Island. Our results suggested that that Pb solubility was greater in the soil of the older stand since the ratio of

water-soluble to total Pb concentration was 2 to 4.4 times greater in the organic horizons, and 3 times greater in the Bhf-Bf horizon compared to the younger stand (Table 5). Yet less than 0.1% of total Pb was soluble in the mineral horizons of both sites, which support that Pb has a low solubility and is strongly adsorbed to OM (Kushwaha & al., 2018).

V- The lower pH increased V solubility since total V concentrations were significantly lower in the L and H horizons of the older stand (Table 4) and the water-soluble to total concentrations ratio of V ($V_w:V$) were up to 8 times higher in the organic soil of the Island in comparison to the Hillslope (Table 5). The $V_w:V$ ratio was negatively correlated to pH ($r = -0.67$) in organic horizons. In mineral horizons however, total V concentrations were similar in both sites and were correlated mostly with C_{org} and Fe oxides, while pH did not have a strong influence (Figure 7). The solubility of V was very low in mineral soil of both sites (Table 5).

These observations can be attributed to the fact that V is found as both an anion and a cation in soils, and its speciation is influenced by pH (Reijonen & al., 2016). At very low pH (< 3.6), V is dominantly in a cationic form (VO^{2+}), which shows a reduced retention to sorbents as the pH value further decreases. At pH above 3.6, V is dominantly in an anionic form, and still maintains a strong adsorption with increasing pH until it reaches a value of 10 (Gustafsson, 2019). Our results support that V occurred as a cation in the organic horizons of the Island where its retention was impaired by the very low pH, while it occurred as an anion in the mineral horizons of both sites, where V was retained without being affected by the pH variation. Therefore, the fate of mobile V originating from the organic horizons is likely to be retained in the Bhf-Bf horizons (Figure 9).

As – Our results supported that As is generally less affected by biocycling and by pH variation than the other TE (Wenzel, 2013) as it was the only TE that had a significantly greater content in the thick humus layer of the Island (Figure 3). Arsenic is generally found as an anion in similar soils (Wenzel, 2013), therefore the low pH of the Island soil did not impair the binding of As to OM and iron oxides (Figure 9). The vertical distribution of As observed in both sites was characterised by a first peak in the organic horizons and a secondary peak in the Bhf-Bf horizon (Figure 2 and 9). This As distribution follows the one of humified OM, which seemed to be a result of the podzolization process, as reported by Reimann & al. (2001). Indeed, mass balance analyses of podzols indicate that the accumulation of TE in the B horizon is mostly in the form of Fe oxide-bound and organically bound TE (Jersak & al., 1997), as suggested in Figure 7.

DOC - As reported by Sauvé & al. (2003), the solid-solution partitioning of TE differed between organic and mineral horizons, where TE solubility was much higher in organic horizons (Table 5). In the organic horizons, the ratio of water-soluble to total TE concentration was also significantly greater on the Island for Cd, Cu, Pb, V and Zn (Table 5) and was strongly correlated with DOC for Cd ($r = 0.83$), Cu ($r = 0.82$), Pb ($r = 0.80$) and Zn ($r = 0.82$). Therefore, even if the total TE concentrations were greater on the Hillslope, a larger proportion of it was bioavailable on the Island.

Copper and Pb are known to have a strong affinity to complex with dissolved OM (Temminghoff & al., 1998) and Bergkvist (1986) have found that Cu and Pb mobility was associated mainly with DOC rather than pH. Our results supported that both pH and DOC were associated with the solubilization of Cu and Pb, but also of Cd and Zn. All TE_w were positively correlated with DOC in mineral horizons of both sites, which suggests that soluble TE forms were likely complexed with dissolved OM and, hence, that the vertical redistribution of these TE was affected by the podzolization process (Kabata-Pendias, 2011).

DOC concentrations were also significantly higher in the L and Bhf-Bf horizons of the older stand, presumably because soil DOC is usually greater under a coniferous canopy (Camino-Serrano & al., 2014). These observations could suggest that i) higher dissolved OM concentrations contributed to the greater solubilisation of these metals, ii) the litter of conifers released more soluble DOC and TE, and/or iii) a bigger proportion of readily soluble TE_w came from the throughfall and stemflow under conifers. More work focusing on TE concentration and speciation in soil solutions collected *in situ* is required to further examine these research avenues.

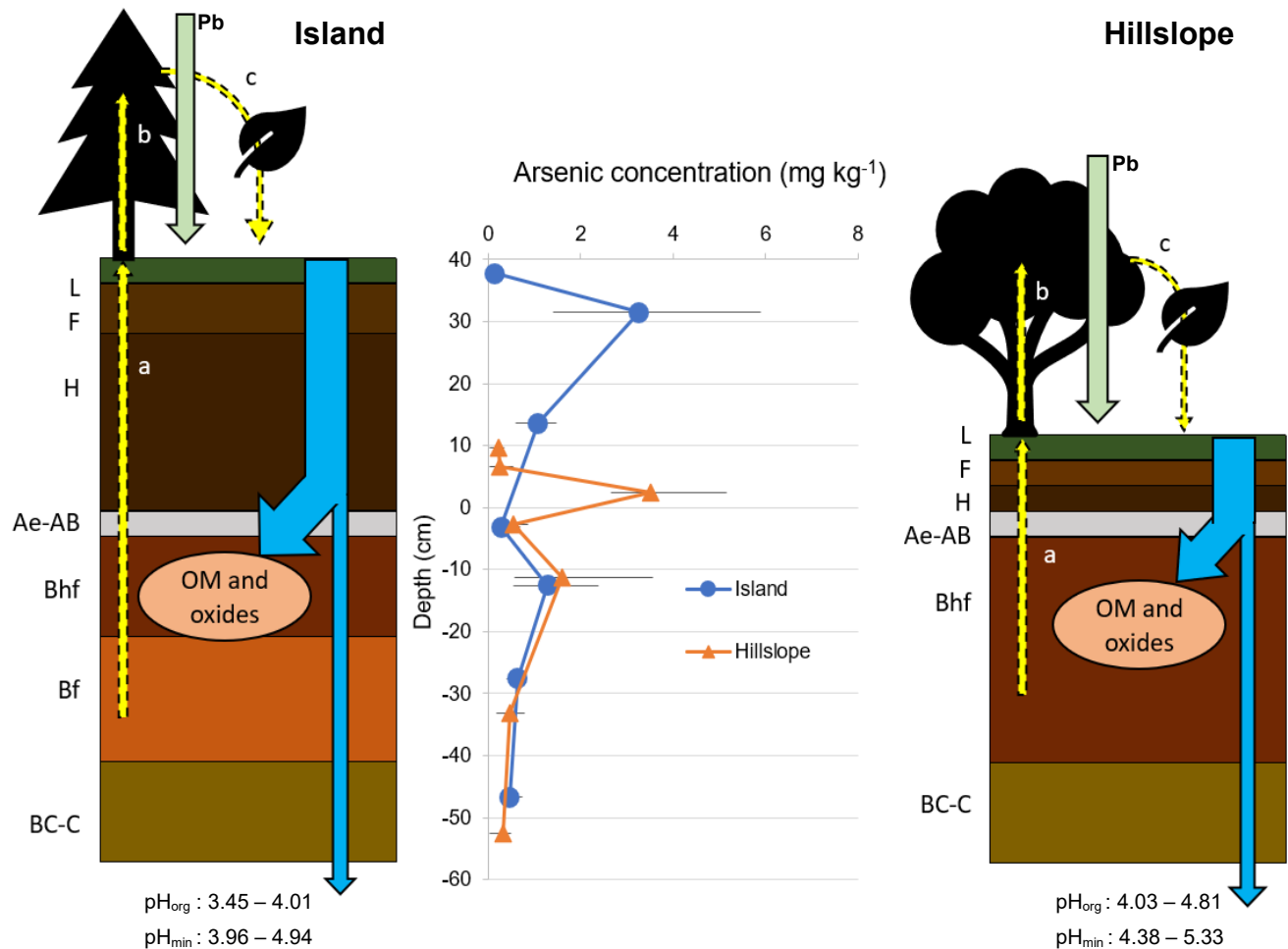


Figure 9 – Schematic of the major biogeochemical processes impacting the profile distribution of the trace elements (TE) As, Pb and V on the Island and the Hillslope sites. Arrows represent the TE fluxes with their size proportional to flux magnitude. Yellow arrows represent biocycling: a) root uptake, b) allocation and c) litterfall. The arrows are dashed because the absolute fluxes are much smaller than for Cd, Cu and Zn on Figure 8. Blue arrows represent leaching, either towards the B horizon where TE are retained on organic matter (OM) and oxides, or outside of the soil profile. Green arrows represent past atmospheric deposition of Pb. The acid-extractable As concentrations (mg kg⁻¹) in soils are plotted to illustrate the limited effect of pH variation between both sites on retention or leaching. Ranges in mean horizon pH in water are presented for organic and mineral horizon groups.

Atmospheric deposition

The surface enrichment of Pb was likely associated with atmospheric deposition caused by anthropogenic Pb emissions. The study site was not located near any point source of TE, but the Pb deposition throughout the 1900s caused by gasoline combustion resulted in elevated concentrations of Pb in surface soil even in remote places (Kaste & al., 2003). Figure 2 illustrated how older and deeper organic horizons have greater Pb concentrations than the more recent ones. This pattern was likely explained by the addition of new litter receiving less Pb from the

atmosphere since the removal of Pb from gasoline in the late 1970s and by the progressive leaching of Pb from surface to deeper organic horizons and, eventually, to the mineral soil (Friedland & al., 1992; Johnson & Richter, 2010).

Previous studies reported that the long-term fate of anthropogenic Pb found in organic horizon was to migrate with DOC and accumulate in B horizons (Johnson & al., 1995; Kaste & al., 2003). However, Richardson & al. (2014) have noted that sites with lower decomposition and forest floor turnover rates tended to retain Pb in the humus layer and to limit translocation to the mineral soil. A slower forest floor decomposition rate would reduce the production of mobile organo-metallic colloids involved in the translocation of Pb (Kaste & al., 2011). Although not determined, the soils studied had a low forest floor turnover rate – especially the organic horizons of the Island as revealed by their unusual thickness and acidity. Accordingly, Pb concentrations were still higher in the organic horizons than in the mineral horizons. Also, the A horizon of the Hillslope contained significantly more Pb than at the Island (Figure 3). These observations suggest that the progressive joint migration of Pb with DOC towards the mineral horizons was more prevalent on the Hillslope since the forest floor of the Island likely had a slower decomposition rate.

Conclusion

In our study, we measured the acid-extractable (pseudo-total) and water-soluble (bioavailable) concentrations of As, Cd, Cu, Pb, V and Zn in each soil horizon of four podzol profiles on the Island, an undisturbed forest over the last 200-300 years, and of four other podzol profiles located on the Hillslope, a 100-year-old stand. The different disturbance regimes not only had an impact on the vegetation composition but also on soil genesis. Mainly, the Island was dominated by conifers, had a significantly lower soil pH throughout the entire profile and had organic horizons four times thicker than the Hillslope, which was dominated by deciduous species. The change of vegetation from early-succession deciduous species on the Hillslope to later-succession conifers on the Island seemed to have great direct and indirect impacts on Cd, Cu, Pb, V and Zn distributions in soil profiles. Mainly because of an enhanced biological uplift in the younger stand (especially for Cd, Cu and Zn), and because the older stand had a much lower soil pH and greater DOC concentrations, both leading to an increase of TE leaching (Figure 8). The

behavior of As, however, was similar at both sites since it was not strongly affected by pH nor biocycling.

Yet, the Island site had an unusually acidic soil, so the pronounced leaching might not be the ideal representative of most old-growth forests. Since a shift in forest composition from conifers to deciduous species is expected in boreal regions with climate change (Mekonen & al., 2019), more research on the differential biological fluxes of TE within tree species is relevant. Namely, determining the proportion of TE that originates from litterfall, throughfall and stemflow and analysing the TE speciation in the soil solution would be needed to better explain the leaching pattern in the soil.

Chapitre 3. Discussion générale

Principales découvertes

Cette analyse comparative des distributions en ET dans les profils de sol de deux forêts d'âge différent montre que le régime de perturbation des forêts affecte la genèse des sols ainsi que la biogéochimie des ET dans les sols. Tout d'abord, l'absence de perturbation sur l'Île est caractérisée par une végétation de fin de succession - principalement des conifères - et se traduit dans les sols par une épaisse couche d'humus (environ quatre fois plus épaisse que celle du Versant), un pH significativement plus bas dans l'entièreté du profil, une concentration plus élevée en carbone organique dissout et en oxydes de fer cristallin ainsi qu'une CEC plus faible dans l'horizon B. Ces différences de conditions biogéochimiques entre les deux sites se répercutent aussi sur le cycle des ET.

Cette étude met en évidence l'impact direct de la composition végétale à travers l'enrichissement prononcé en Cd, en Cu et en Zn dans les horizons organiques du Versant (Table 4; Figure 2). En effet, les résultats indiquent que le phénomène de soulèvement biologique affecte principalement le Cd, le Cu et le Zn et qu'il est amplifié par les espèces de début de succession, notamment par le bouleau jaune (Figure 5a). Nos résultats appuient ceux de Richardson & al. (2016), car ils indiquent que le flux biologique de ces ET des horizons minéraux vers la surface est plus faible sous une canopée de conifères que de feuillus, comme l'illustre la Figure 8. Ainsi, on peut postuler que les perturbations fréquentes entraîneraient un cyclage plus rapide des ET par la végétation, ce qui mènerait à un enrichissement de la surface des sols en ET.

Toutefois, bien que les concentrations totales de ces ET soient plus élevées sur le Versant, le pourcentage d'ET en solution, quant à lui, est plus élevé sur l'Île pour tous les éléments étudiés à l'exception de l'As (Table 5). Nos résultats suggèrent que cette plus forte solubilisation des ET dans le sol de la forêt non-perturbée est principalement causée par le faible pH du sol de l'Île. Notre analyse soulève ainsi l'impact indirect de la végétation sur le cyclage des ET via son effet sur le pH du sol. En effet, la solubilité des cations augmente avec la baisse du pH (Kabata-Pendias, 2011). Autrement dit, leur rétention diminue avec l'acidité croissante, donc les ET peuvent être lessivés par les eaux de percolation vers les horizons plus profonds, ou même évacués en dehors du profil lorsque les conditions ne permettant pas leur rétention persistent dans l'ensemble du profil. Sur

l'Île, l'entièreté du profil est significativement plus acide et semble avoir entraîné un lessivage plus important d'ET.

Le Zn et le Cd semblent être plus sensibles aux variations de pH que les autres ET puisque les différences entre les deux sites sont aussi perçues dans les horizons minéraux. En effet, un pic secondaire des concentrations de Cd et Zn est observable dans l'horizon B du Versant uniquement, ce qui indique qu'une rétention plus importante se produit dans le sol du Versant. Nos résultats suggèrent que la rétention du Zn est particulièrement réduite dans le sol acide de l'Île puisque sa concentration est significativement plus faible dans tous les horizons, engendrant un stockage total de Zn 3.3 fois plus élevé dans le sol de la forêt du Versant. Ainsi, une quantité importante de Zn a été lessivée en dehors du profil de la forêt non-perturbée.

La solubilité du V était jusqu'à 8 fois supérieure dans les horizons organiques de l'Île que dans ceux du Versant, mais aucune différence n'était observable dans les horizons minéraux. Ce comportement est probablement expliqué par le fait que le V se retrouve sous forme de cation sous un pH de 4, donc est affecté par le pH, alors qu'il se retrouve sous forme d'anion à un pH supérieur. L'As, quant à lui, se retrouve généralement sous forme d'anion dans ces conditions, ce qui explique pourquoi il est le seul élément dont la mobilisation n'a pas été accrue dans le sol acide de l'Île.

La proportion de Cd, Cu, Pb et Zn en solution semblait aussi fortement influencée par le DOC. En effet, tout comme le DOC, les concentrations de ces ET_w étaient plus élevées dans les horizons organiques et diminuaient de façon importante avec la profondeur. Dans les horizons minéraux, tous les ET en solution étaient fortement corrélés avec le DOC, ce qui suggère qu'ils ont été complexés et transportés par la MO dissoute, suivant ainsi la podzolisation.

Retombées du projet et perspectives de recherches

Plusieurs études ont soulevé que les changements climatiques pourraient augmenter la fréquence des feux de forêts (Moritz & al., 2012) et favoriser une expansion de l'aire de répartition des feuillus vers les hautes latitudes au détriment des conifères (Mekonen & al., 2019). Il est donc attendu qu'un tel changement du type de végétation entraîne à son tour une modification du cycle du carbone et des nutriments (Augusto & al., 2015). À la lueur de nos résultats, on peut présumer qu'un tel changement de végétation affecterait aussi le cycle des ET, notamment en accélérant le cyclage biologique. Une transition des conifères aux feuillus entraînerait donc une redistribution

verticale des ET en les déplaçant des profondeurs vers la surface. Dans le cas de notre étude, les concentrations n'étaient pas assez élevées pour causer un risque pour la santé humaine, mais dépassaient tout de même certains seuils écotoxicologiques dans le cas du Cd et du Zn au site dominé par les feuillus. Ces observations soulèvent à quel point la composition végétale peut augmenter naturellement les concentrations en ET du sol, ce qui pourrait avoir d'importantes implications en cas de contamination passée ou présente.

Nos résultats appuient aussi l'idée que les forêts anciennes séquestrent davantage de carbone dans leur sol. Dans notre cas, cette accumulation de carbone n'était toutefois limitée qu'aux horizons organiques. Le pH du sol étant très bas sur l'Île, une fraction de la MO semble avoir été évacuée en dehors du profil, tout comme certains ET. Bien que nos résultats aient permis d'établir des liens entre les ET et la MO, notre analyse ne s'est pas penchée sur la forme de cette MO. Miesel & al. (2015) ont avancé que la composition de la MO change en fonction du régime de perturbation, de la sévérité des feux et du type de forêts. Ainsi, il serait pertinent d'examiner davantage cette question afin de voir si des différences dans la composition de la MO ont pu influencer le comportement des ET dans les sols des deux forêts étudiées. De plus, les différentes formes de MO ne réagissent pas de la même manière face aux variations de pH en termes de solubilité. Puisque les conditions d'acidité sont une des principales distinctions entre les deux sites étudiés, il serait intéressant d'approfondir les recherches sur la forme de la MO dans les profils.

Nos résultats suggèrent que la forte acidité du sol de l'Île a entraîné une protonation de la MO, la rendant ainsi moins réactive, ce qui permet son lessivage en dehors du profil de sol. Il serait alors pertinent d'examiner la composition chimique du DOC dans la solution de sol afin de vérifier si les molécules sont effectivement plus protonées sur l'Île que sur le Versant. La perte nette de MO lessivée en dehors des profils de l'Île semble ainsi indiquer que ceux-ci sont en voie de « dépodzolisation », bien que leur horizon B soit riche en fer. Si la forte acidité du sol engendre la protonation de la MO à un tel point qu'elle empêche sa rétention aux oxydes de Fe et d'Al,

D'ailleurs, le sol de l'Île contient beaucoup plus de fer cristallin, alors il serait intéressant de procéder à une analyse aux rayons X pour identifier la minéralogie des échantillons de sol afin de valider leur abondance et établir leur nature.

De plus, notre analyse du DOC et des ET présents dans la solution de sol était basée sur la méthode de MacDonald, Bélanger & Hendershot (2004) qui permet d'estimer les concentrations solubles dans l'eau. Cependant, cette méthode ne permet pas de concevoir le flux réel en DOC et en ET qui sont évacués du profil de sol et qui se retrouve dans les cours d'eau. Des données prélevées *in situ* grâce à des lysimètres seraient pertinentes pour mieux évaluer le bilan du lessivage et de la rétention des ET dans les écosystèmes étudiés et permettraient d'approfondir les connaissances sur le lien entre le type de végétation et l'afflux d'ET du sol vers les cours d'eau.

Par ailleurs, bien que notre analyse fasse la distinction entre la concentration d'ET totale et soluble dans l'eau, les formes plus précises des ET n'ont pas été déterminées. Des analyses de spéciation seraient utiles afin de déterminer quelles espèces chimiques des ET sont présentes dans la solution de sol, ce qui permettrait de mieux comprendre leur comportement et leur lessivage hors du profil.

Aussi, nos résultats ont soulevé un impact de la composition végétale sur la concentration en ET dans les sols, mais n'ont pas fait de distinction quant aux sources d'ET provenant de la végétation : chute de litière, pluviolessivat et écoulement de tronc. Cette piste mérite d'être explorée davantage pour mieux comprendre le rôle de la végétation sur les différentes formes d'ET. Par exemple, plusieurs études ont noté que les conifères captent davantage de métaux provenant de la déposition atmosphérique et ont ainsi des concentrations plus élevées en métaux dans leur pluviolessivat (Augusto & al., 2015), toutefois, les feuillus ont un cyclage biologique plus rapide qui engendre une augmentation de la concentration en ET à la surface du sol (Richardson & Friedland, 2016). De plus, la concentration en DOC dans le pluviolessivat varie selon les espèces d'arbres (Thieme & al., 2019) et affecte la spéciation des ET (Gandois & al., 2010). On peut ainsi supposer que les types de flux biologiques d'ET (pluviolessivat ou litière) ainsi que les formes d'ET présents dans ces flux varient en fonction de la composition de la canopée. Connaître la spéciation des ET provenant des différents flux biogéochimiques permettrait alors de mieux comprendre l'issue des ET dans les sols et leur patron de lessivage.

Conclusion générale

Dans un contexte de réchauffement climatique où l'on prévoit une augmentation de la fréquence des perturbations des forêts ainsi qu'une avancée des jeunes forêts feuillues au profit de vieilles forêts de conifères (Mekonen & al., 2019), il est important de comprendre comment ces changements affectent les cycles biogéochimiques élémentaires. Plusieurs études se sont penchées sur les éléments majeurs tels que le carbone, l'azote et le phosphore, mais il reste un manque à combler dans la littérature pour couvrir l'effet du régime de perturbation sur les ET dans le sol. Cette étude menée dans le cadre de ma maîtrise a permis d'identifier certains impacts de l'âge des peuplements sur la pédogénèse et sur la biogéochimie des ET dans les podzols.

D'une part, les résultats ont montré que la végétation avait un effet direct sur la distribution d'ET dans les profils de sol à travers les différents taux d'accumulation selon les espèces végétales. En effet, les feuillus, surtout le bouleau jaune, engendraient un soulèvement biologique plus important en Cd, en Cu et en Zn que les conifères de la forêt non-perturbée. L'As, le Pb et le V n'étaient pas autant affectés directement par la végétation que le Cd, le Cu et le Zn.

D'une autre part, cette étude a souligné les impacts indirects de la végétation, à travers son effet sur le pH du sol. Les conditions significativement plus acides du sol de l'Île ont engendré une mobilisation plus importante des ET, à l'exception de l'As. La rétention du Cd et du Zn était plus sensible à la variation de pH que les autres ET étudiés. En effet, une quantité significative de Zn a été lessivée en dehors du profil de sol de la forêt de l'Île. Toutefois, le site de l'Île avait un profil de sol exceptionnellement acide, alors un tel lessivage n'est peut-être pas représentatif de la majorité des sols des forêts anciennes. Les différences marquées entre les deux sites auront permis de souligner les impacts des conditions biogéochimiques sur la mobilisation et la rétention des ET dans le sol.

Références

- Alcañiz, M., Outeiro, L., Francos, M., Farguell, J., & Úbeda, X. (2016). Long-term dynamics of soil chemical properties after a prescribed fire in a Mediterranean forest (Montgrí Massif, Catalonia, Spain). *Science of the total environment*, 572, 1329-1335. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.115>
- Alloway, B. J. (Éd.). (2013a). Chapter 1: Introduction. Dans Alloway, B. J. (Éd.), *Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability* (3rd ed, p. 4-10). Dordrecht, Netherlands; New York: Springer.
- Alloway, B. J. (Éd.). (2013b). Chapter 2: Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils: Introduction. Dans Alloway, B. J. (Éd.), *Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability* (3rd ed, p. 11-50). Dordrecht, Netherlands; New York: Springer.
- Al-Wabel, M.A., Heil, D.M., Westfall, D.G., Barbarick, K.A. (2002). Solution chemistry influence on metal mobility in biosolids amended soils. *J. Environ. Qual.* 31, 1157– 1165. <https://doi.org/10.2134/jeq2002.1157>
- Anderson, B., de Peyster, A., Gad, S. C., Hakkinen, P. J. B., Kamrin, M., Locey, B., Mehendale, H. M., Pope, C., Shugart, L., & Wexler, P. (2005). *Encyclopedia of toxicology* (2nd ed.). Amsterdam: Elsevier.
- Andrieux, B., Beguin, J., Bergeron, Y., Grondin, P., & Paré, D. (2018). Drivers of postfire soil organic carbon accumulation in the boreal forest. *Global Change Biology*, 24(10), 4797-4815. <https://doi.org/10.1111/gcb.14365>
- Anke, M., Glei, M., Groppe, B., Rother, C., & Gonzales, D. (1998). Mengen-, Spuren-und Ultraspurenelemente in der Nahrungskette. *Nova Acta Leopoldina NF*, 79, 157-190.
- Antoniadis, V., Levizou, E., Shaheen, S. M., Ok, Y. S., Sebastian, A., Baum, C., Prasad, M. N. V., Wenzel, W. W., & Rinklebe, J. (2017). Trace elements in the soil-plant interface : Phytoavailability, translocation, and phytoremediation—A review. *Earth-Science Reviews*, 171, 621-645. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.06.005>
- Augusto, L., Schrijver, A. D., Vesterdal, L., Smolander, A., Prescott, C., & Ranger, J. (2015). Influences of evergreen gymnosperm and deciduous angiosperm tree species on the functioning of temperate and boreal forests. *Biological Reviews*, 90(2), 444-466. <https://doi.org/10.1111/brv.12119>
- Augusto, L., Turpault, M. P., & Ranger, J. (2000). Impact of forest tree species on feldspar weathering rates. *Geoderma*, 96(3), 215-237. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(00\)00021-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(00)00021-5)
- Barnes, B. V., & Wagner Jr, W. H. (1981). *Michigan trees. A guide to the trees of Michigan and the Great Lakes Region.*

- Basta N.T., Ryan J.A., Chaney R.L. (2005). Trace element chemistry in residual-treated soil: key concepts and metal bioavailability. *J. Environ. Qual.* 34:49–63. DOI: 10.2134/jeq2005.0049dup
- Bélanger N, Holmden C, Courchesne F, Côté B, Hendershot WH (2012) Constraining soil mineral weathering $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ for calcium apportionment studies of a deciduous forest growing on soils developed from granitoid igneous rocks. *Geoderma*. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.03.024>
- Bélanger, N., Côté, B., Fyles, J. W., Courchesne, F., & Hendershot, W. H. (2004). Forest regrowth as the controlling factor of soil nutrient availability 75 years after fire in a deciduous forest of Southern Quebec. *Plant and Soil*, 262(1/2), 363-272. <https://doi.org/10.1023/B:PLSO.0000037054.21561.85>
- Bergeron, Y. (2000). Species and Stand Dynamics in the Mixed Woods of Quebec's Southern Boreal Forest. *Ecology*, 81(6), 1500-1516. <https://doi.org/10.2307/177302>
- Bergeron, Y., & Fenton, N. J. (2012). Boreal forests of eastern Canada revisited : Old growth, nonfire disturbances, forest succession, and biodiversity. *Botany*, 90(6), 509-523. <https://doi.org/10.1139/b2012-034>
- Bergkvist, B. (1986). Leaching of metals from a spruce forest soil as influenced by experimental acidification. In *Acidic precipitation* (pp. 1955-1970). Springer, Dordrecht.
- Bergkvist, B., Folkesson, L., & Berggren, D. (1989). Fluxes of Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, and Ni in temperate forest ecosystems : A literature review. *Water, Air, and Soil Pollution*, 47(3-4), 217-286. <https://doi.org/10.1007/BF00279328>
- Berrow, M. L., & Mitchell, R. L. (1980). Location of trace elements in soil profiles: total and extractable contents of individual horizons. *Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, 71(2), 103-121. doi:10.1017/S0263593300013547
- Binkley, D., & Richter, D. (1987). Nutrient cycles and H⁺ budgets of forest ecosystems. In *Advances in ecological research* (Vol. 16, pp. 1-51). Academic Press.
- Borgmann, U., Couillard, Y., Doyle, P., & Dixon, D. G. (2005). Toxicity of sixty-three metals and metalloids to *Hyalella azteca* at two levels of water hardness. *Environmental toxicology and chemistry: an international journal*, 24(3), 641-652. DOI: 10.1897/04-177r.1
- Bradl, H. B. (2002). Adsorption of Heavy Metals Ions on Clays. Dans : A. Hubbard (Ed.), *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Dekker, New York, 2002, p. 373.
- Bradl, H.B. (2004). Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents; *J. Colloid Interface Sci.* 277, 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.005>

- Brümmer, G.; Herms, U. (1983). Influence of soil reaction and organic matter on the solubility of heavy metals in soils; in: Ulrich, B.; Pankrath, J. (eds), *Effects of Accumulation of Air Pollutants in Forest Ecosystems*; Reidel, Dordrecht, pp. 233–243.
- Brümmer, G.W. (1986). Heavy metal species, mobility and availability in soils; in Bernhard, M.; Brinckman, F.E.; Sadler, P.J. eds; *The Importance of Chemical ‘Speciation’ in Environmental Processes*; Springer Verlag, Berlin, pp. 169–192.
- Buurman, P., & Jongmans, A. G. (2005). Podzolisation and soil organic matter dynamics. *Geoderma*, 125(1-2), 71-83. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.07.006>
- Camino-Serrano, M., Gielen, B., Luysaert, S., Ciais, P., Vicca, S., Guenet, B., ... & Janssens, I. (2014). Linking variability in soil solution dissolved organic carbon to climate, soil type, and vegetation type. *Global Biogeochemical Cycles*, 28(5), 497-509. <https://doi.org/10.1002/2013GB004726>
- Carnol, M., & Bazgir, M. (2013). Nutrient return to the forest floor through litter and throughfall under 7 forest species after conversion from Norway spruce. *Forest Ecology and Management*, 309, 66-75. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2013.04.008>
- Certini, G. (2005). Effects of fire on properties of forest soils: a review. *Oecologia*, 143(1), 1-10. <https://doi.org/10.1007/s00442-004-1788-8>
- Chaney, R. (1973). Crop and food chain effects of toxic elements in sludges and effluents. *Recycling Municipal Sludges and Effluents on Land*, 129-141.
- Connell, J. H., & Slatyer, R. O. (1977). Mechanisms of succession in natural communities and their role in community stability and organization. *The American Naturalist*, 111(982), 1119-1144. <https://doi.org/10.1086/283241>
- Cordell, S., Goldstein, G., Meinzer, F.C. & Vitousek, P.M. (2001) Regulation of leaf life-span and nutrient-use efficiency of *Metrosideros polymorpha* in N and P limited Hawaiian forests. *Oecologia*, 127, 198–206. DOI: 10.1007/s004420000588
- Cornu, S., Saada, A., Breeze, D., Gauthier, S., & Baranger, P. (1999). Influence de composés organiques sur l'adsorption de l'arsenic par les kaolinites. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science*, 328(10), 649-654. [https://doi.org/10.1016/S1251-8050\(99\)80173-6](https://doi.org/10.1016/S1251-8050(99)80173-6)
- Côté, L., Brown, S., Paré, D., Fyles, J., & Bauhus, J. (2000). Dynamics of carbon and nitrogen mineralization in relation to stand type, stand age and soil texture in the boreal mixedwood. *Soil Biology and Biochemistry*, 32(8), 1079-1090. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(00\)00017-1](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(00)00017-1)
- Courchesne, F. & Turmel, M.-C. (2007) Chapter 26: Extractable Al, Fe, Mn, and Si. Dans Gregorich, E. G., & Carter, M. R., *Soil sampling and methods of analysis* (2e édition, p.307-316). CRC press.

- Courchesne, F., & Hendershot, W. H. (1997). La genèse des podzols. *Géographie physique et Quaternaire*, 51(2), 235-250. <https://doi.org/10.7202/033121ar>
- Courchesne, F., Côté, B., Fyles, J. W., Hendershot, W. H., Biron, P. M., Roy, A. G., & Turmel, M.-C. (2005). Recent Changes in Soil Chemistry in a Forested Ecosystem of Southern Québec, Canada. *Soil Science Society of America Journal*, 69(4), 1298-1313. <https://doi.org/10.2136/sssaj2003.0129>
- Davies, B. E. (1992). Inter-relationships between soil properties and the uptake of cadmium, copper, lead and zinc from contaminated soils by radish (*Raphanus sativus* L.). *Water, air, and soil pollution*, 63(3), 331-342. <https://doi.org/10.1007/BF00475500>
- Davies, B. E. (1995). Lead. In B. J. Alloway (Ed.), *Heavy metals in soils* (pp. 206–223).
- de Vries, W., Schütze, G., Lofts, S., Meili, M., Römken, P. F. A. M., Farret, R., ... & Jakubowski, M. (2003). Critical limits for cadmium, lead and mercury related to ecotoxicological effects on soil organisms, aquatic organisms, plants, animals and humans. In *Proceedings expert meeting on critical limits for heavy metals and methods for their application*, Berlin, Germany, 2-4 December 2002 (pp. 29-78).
- de Vries, W., Römken, P.F.A.M., Schütze, G. (2007). Critical Soil Concentrations of Cadmium, Lead, and Mercury in View of Health Effects on Humans and Animals. In: *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, vol 191. Springer, New York, NY. https://doi.org/10.1007/978-0-387-69163-3_4
- Deluca, T. H., & Boisvenue, C. (2012). Boreal forest soil carbon : Distribution, function and modelling. *Forestry*, 85(2), 161-184. <https://doi.org/10.1093/forestry/cps003>
- Desie, E., Vancampenhout, K., Heyens, K., Hlava, J., Verheyen, K., & Muys, B. (2019). Forest conversion to conifers induces a regime shift in soil process domain affecting carbon stability. *Soil Biology and Biochemistry*, 136, 107540. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2019.107540>
- Donisa, C., Steinnes, E., & Sjøbakk, T. E. (2005). Nitric-acid soluble fractions of 21 elements in Norwegian podzols: Factors affecting regional differences in vertical distribution. *Applied geochemistry*, 20(7), 1258-1267. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.03.006>
- Driscoll, C. T., & Likens, G. E. (1982). Hydrogen ion budget of an aggrading forested ecosystem. *Tellus*, 34(3), 283-292. <https://doi.org/10.3402/tellusa.v34i3.10812>
- Duffus, J. H. (2002). " Heavy metals" a meaningless term?(IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 74(5), 793-807.
- EU. (2007). European Union risk assessment report. Cadmium metal. Part I environment (Vol. 72). Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities.

- EU. (2008). European Union risk assessment report. Zinc metal. Part I environment. From http://ecb.jrc.ec.europa.eu/DOCUMENTS/Existing-Chemicals/RISK_ASSESSMENT/REPORT/zincmetalreport072.pdf
- Evans, G., Evans, J., Redman, A., Johnson, R., & Foust, N., Jr. (2005). Unexpected beneficial effects of arsenic on corn roots grown in culture. *Environmental Chemistry*, 2(3), 167-170. <https://doi.org/10.1071/EN05046>
- Fenton, N., Légaré, S., Bergeron, Y., Paré, D. (2006). Soil oxygen within boreal forests across an age gradient. *Can J Soil Sci* 86:1–9. <https://doi.org/10.4141/S05-004>
- Ferro-Vázquez, C., Pérez-Rodríguez, M., Nóvoa-Muñoz, J. C., Klaminder, J., Bindler, R., & Martínez Cortizas, A. (2017). Tracing Pb Pollution Penetration in Temperate Podzols : Fate of Pb Pollution in Podzols Using Partial Least Squares Modelling. *Land Degradation & Development*, 28(8), 2432-2445. <https://doi.org/10.1002/ldr.2777>
- Fic, M. (1987). Adsorptions—und Desorptions—Verhalten von Cadmium, Chromium, Kupfer und Zink an ausgewählten Böden und Sanden, Ph.D. thesis, Christian-Albrechts-Universität, Kiel.
- Förstner, U. (1993). Metal speciation-general concepts and applications. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51(1-4), 5-23. <https://doi.org/10.1080/03067319308027608>
- Friedland, A. J., Craig, B. W., Miller, E. K., Herrick, G. T., Siccama, T. G., & Johnson, A. H. (1992). Decreasing lead levels in the forest floor of the northeastern USA. *Ambio*, 21(6), 400–403. <http://www.jstor.org/stable/4313971>
- Fujii, K., Funakawa, S., & Kosaki, T. (2012). Soil Acidification : Natural Processes and Human Impact. *Natural Processes and Human Impacts*, 11. https://doi.org/10.18920/pedologist.55.3_415
- Gamble, D. S. (1986). Interactions between natural organic polymers and metals in soil and freshwater systems: Equilibria. In *The Importance of Chemical “Speciation” in Environmental Processes* (pp. 217-236). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Gandois, L., Tipping, E., Dumat, C., & Probst, A. (2010). Canopy influence on trace metal atmospheric inputs on forest ecosystems: speciation in throughfall. *Atmospheric environment*, 44(6), 824-833. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.11.028>
- García-Tejero, S., Spence, J. R., O’Halloran, J., Bourassa, S., & Oxbrough, A. (2018). Natural succession and clearcutting as drivers of environmental heterogeneity and beta diversity in North American boreal forests. *PLOS ONE*, 13(11), e0206931. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0206931>

- Gruba, P., & Mulder, J. (2015). Tree species affect cation exchange capacity (CEC) and cation binding properties of organic matter in acid forest soils. *Science of the Total Environment*, 511, 655-662. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.013>
- Gupta, N., Yadav, K. K., Kumar, V., Kumar, S., Chadd, R. P., & 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>
- Gustafsson, J. P. (2019). Vanadium geochemistry in the biogeosphere –speciation, solid-solution interactions, and ecotoxicity. *Applied Geochemistry*, 102, 1-25. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.12.027>
- Harden, J. W., Manies, K. L., O'Donnell, J., Johnson, K., Froelking, S., & Fan, Z. (2012). Spatiotemporal analysis of black spruce forest soils and implications for the fate of C: C FATE IN BLACK SPRUCE FOREST SOILS. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 117(G1). <https://doi.org/10.1029/2011JG001826>
- Hardy, M., & Cornu, S. (2006). Location of natural trace elements in silty soils using particle-size fractionation. *Geoderma*, 133(3-4), 295-308. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2005.07.015>
- Hendershot, W. H., & Duquette, M. (1986). Exchangeable Cation and Effective CEC by the BaCl₂ Method. In M. R. Carter (Ed.), *Soil Sampling and Methods of Analysis* (pp. 168-170). Canadian Society of Soil Science, Boca Raton, FL: CRC Press LLC.
- Hendershot, W., Lalande, H. & Duquette, M. (2007). *Chapter 16: Soil Reaction and Exchangeable Acidity*. Dans Gregorich, E. G., & Carter, M. R. *Soil sampling and methods of analysis* (2e edition, p.173-178). CRC press.
- Hendershot, W., Lalande, H., Reyes, D. & MacDonald, J.D. (2007). Chapter 10: Trace Element Assessment. Dans Gregorich, E. G., & Carter, M. R. *Soil sampling and methods of analysis* (2e edition, p.109-120). CRC press.
- Hoffmann, C.; Marschner, B.; Renger, M. (1998). Influence of DOM-quality, DOM-quantity and water regime on the transport of selected heavy metals; *Phys. Chem. Earth*, 23, 205–209. [https://doi.org/10.1016/S0079-1946\(98\)00014-7](https://doi.org/10.1016/S0079-1946(98)00014-7)
- Hooda, P. S. (Éd.). (2010). 1: Introduction. Dans Hooda, P. S. (Ed), *Trace elements in soils* (p. 3-8). Chichester, West Sussex: Wiley.
- Hossain MF, Zhang Y, Chen WJ, Wang JX, Pavlic G (2007) Soil organic carbon content in northern Canada: a database of field measurements and its analysis. *Can J Soil Sci* 87:259–268. <https://doi.org/10.4141/S06-029>

- Imtiaz, M., Rizwan, M. S., Xiong, S., Li, H., Ashraf, M., Shahzad, S. M., ... & Tu, S. (2015). Vanadium, recent advancements and research prospects: a review. *Environment International*, 80, 79-88. DOI: 10.1016/j.envint.2015.03.018
- Jenne, E.A. (1968) Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides; *Advances in Chemistry* (73), 337–387. DOI: 10.1021/ba-1968-0073.ch021
- Jersak, J., Amundson, R., & Brimhall, G. (1997). Trace Metal Geochemistry in Spodosols of the Northeastern United States. *Journal of Environmental Quality*, 26(2), 511-521. <https://doi.org/10.2134/jeq1997.00472425002600020024x>
- Jobbágy, E. G., & Jackson, R. B. (2001). The distribution of soil nutrients with depth: global patterns and the imprint of plants. *Biogeochemistry*, 53(1), 51-77. <https://doi.org/10.1023/A:1010760720215>
- Johnson, A. H., & Richter, S. L. (2010). Organic-horizon lead, copper, and zinc contents of mid-Atlantic forest soils, 1978–2004. *Soil Science Society of America Journal*, 74(3), 1001-1009. <https://doi.org/10.2136/sssaj2008.0337>
- Johnson, C. E., & Petras, R. J. (1998). Distribution of zinc and lead fractions within a forest Spodosol. *Soil Science Society of America Journal*, 62(3), 782-789. <https://doi.org/10.2136/sssaj1998.03615995006200030035x>
- Johnson, C.E., Siccama, T.G., Driscoll, C.T., Likens, G.E., Moeller, R.E. (1995). Changes in lead biogeochemistry in response to decreasing atmospheric inputs. *Ecol Appl* 1995;5:813–22. <https://doi.org/10.2307/1941989>
- Johnson, D. W., & Curtis, P. S. (2001). Effects of forest management on soil C and N storage : Meta analysis. *Forest Ecology and Management*, 140(2-3), 227-238. [https://doi.org/10.1016/S0378-1127\(00\)00282-6](https://doi.org/10.1016/S0378-1127(00)00282-6)
- Johnson, D. W., & Curtis, P. S. (2001). Effects of forest management on soil C and N storage : Meta analysis. *Forest Ecology and Management*, 140(2-3), 227-238. [https://doi.org/10.1016/S0378-1127\(00\)00282-6](https://doi.org/10.1016/S0378-1127(00)00282-6)
- Kabata-Pendias (2011a). Chapter 4: Soil Constituents. Dans Kabata-Pendias (Éd), *Trace elements in soils and plants* (4th ed, p. 65-92). CRC Press.
- Kabata-Pendias, A. (2004). Soil–plant transfer of trace elements—An environmental issue. *Geoderma*, 122(2-4), 143-149. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.01.004>
- Kabata-Pendias, A. (2011b). Chapter 3: Soils and Soil Processes. Dans Kabata-Pendias (Éd), *Trace elements in soils and plants* (4th ed, p. 37-64). CRC Press.
- Kabata-Pendias, A., & Szteke, B. (2015). Trace elements in abiotic and biotic environments. CRC Press, Taylor & Francis Group.

- Kaiser, M.; Ellerbrock, R., Functional characterization of soil organic matter fractions different in solubility originating from a long-term field experiment; *Geoderma* 2005, 127, 196–206. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.12.002>
- Kaste, J. M., Bostick, B. C., Heimsath, A. M., Steinnes, E., & Friedland, A. J. (2011). Using atmospheric fallout to date organic horizon layers and quantify metal dynamics during decomposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(6), 1642-1661. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.01.011>
- Kaste, J. M., Friedland, A. J., & Stürup, S. (2003). Using Stable and Radioactive Isotopes To Trace Atmospherically Deposited Pb in Montane Forest Soils. *Environmental Science & Technology*, 37(16), 3560-3567. <https://doi.org/10.1021/es026372k>
- Ker, M.F., "Biomass equations for seven major maritimes tree species" (1984). Aspen Bibliography. Paper 4008. https://digitalcommons.usu.edu/aspens_bib/4008
- Klenk, N. (2001). Controls on nutrient availability in black spruce forests of northwestern Quebec. MSc Thesis, McGill University.
- Knicker, H. (2007). How does fire affect the nature and stability of soil organic nitrogen and carbon? A review. *Biogeochemistry*, 85(1), 91-118. <https://doi.org/10.1007/s10533-007-9104-4>
- Köster, K., Köster, E., Orumaa, A., Parro, K., Jögiste, K., Berninger, F., Pumpanen, J., & Metslaid, M. (2016). How Time since Forest Fire Affects Stand Structure, Soil Physical-Chemical Properties and Soil CO₂ Efflux in Hemiboreal Scots Pine Forest Fire Chronosequence? *Forests*, 7(12), 201. <https://doi.org/10.3390/f7090201>
- Kraepiel, A. M. L., Dere, A. L., Herndon, E. M., & Brantley, S. L. (2015). Natural and anthropogenic processes contributing to metal enrichment in surface soils of central Pennsylvania. *Biogeochemistry*, 123(1-2), 265-283. <https://doi.org/10.1007/s10533-015-0068-5>
- Kroetsch, D, and Wang, C., 2008. Chapter 55: Particle Size Distribution in *Soil Sampling and Methods of Analysis*, Carter and Gregorich (Ed.), pp 713-725.
- Kumpiene, J., Lagerkvist, A., & Maurice, C. (2008). Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – a review. *Waste Management*, 28, 215–225. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.12.012>
- Kushwaha, A., Hans, N., Kumar, S., & Rani, R. (2018). A critical review on speciation, mobilization and toxicity of lead in soil-microbe-plant system and bioremediation strategies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147, 1035-1045. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.09.049>

- Larocque, I., Bergeron, Y., Campbell, I. D., & Bradshaw, R. H. W. (2000). Vegetation changes through time on islands of Lake Duparquet, Abitibi, Canada. *Canadian journal of forest research*, 30(2), 179-190. <https://doi.org/10.1139/x99-204>
- Laxen, D. P. H. (1985). Trace metal adsorption/coprecipitation on hydrous ferric oxide under realistic conditions, *Water Res.* 19, 1229. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(85\)90175-7](https://doi.org/10.1016/0043-1354(85)90175-7)
- Lecomte, N., Simard, M., Fenton, N. et al. Fire Severity and Long-term Ecosystem Biomass Dynamics in Coniferous Boreal Forests of Eastern Canada. *Ecosystems* 9, 1215–1230 (2006). <https://doi.org/10.1007/s10021-004-0168-x>
- Lecomte, N., Simard, M., Fenton, N., & Bergeron, Y. (2006). Fire Severity and Long-term Ecosystem Biomass Dynamics in Coniferous Boreal Forests of Eastern Canada. *Ecosystems*, 9(8), 1215-1230. <https://doi.org/10.1007/s10021-004-0168-x>
- Legendre, P., & Legendre, L. (2012). *Numerical ecology*. Elsevier.
- Li, Y., Chen, N., Harmon, M. E., Li, Y., Cao, X., Chappell, M. A., & Mao, J. (2015). Plant Species Rather Than Climate Greatly Alters the Temporal Pattern of Litter Chemical Composition During Long-Term Decomposition. *Scientific reports*, 5, 15783. <https://doi.org/10.1038/srep15783>
- Likens, G. E. (2013). *Biogeochemistry of a forested ecosystem*. Springer Science & Business Media
- Lin, H., Wang, M., & Li, G. (2004). Complexation of arsenate with humic substance in water extract of compost. *Chemosphere*, 56(11), 1105–1112. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.05.018
- Lindsay, W. L. (1979). *Chemical equilibria in soils*. John Wiley and Sons Ltd.
- Lund, W. (1990). Speciation analysis – why and how; *Fresenius' J. Anal. Chem.* 1990, 337, 557–564. <https://doi.org/10.1007/BF00322862>
- Luyssaert, S., Schulze, E.-D., Börner, A., Knohl, A., Hessenmöller, D., Law, B. E., Ciais, P., & Grace, J. (2008). Old-growth forests as global carbon sinks. *Nature*, 455(7210), 213-215. <https://doi.org/10.1038/nature07276>
- MacDonald, J.D., Bélanger, N., and Hendershot, W.H. (2004). Column leaching using dry soil reproduce solid-solution partitioning observed in zero-tension lysimeters: 2. Trace metals. *Soil Sediment Contam.* 13: 375–390. DOI:10.1080/10588330490466021
- Madejon, P. (2013). Chapitre 27- Vanadium. In B. J. Alloway (Ed.), *Heavy metals in soils* (3^e édition, pp. 579-584). Dordrecht, Netherlands; New York: Springer.
- McBride, M., Sauve, S., & Hendershot, W. (1997). Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *European Journal of Soil Science*, 48(2), 337-346. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1997.tb00554.x>

- McGee, C. J., Fernandez, I. J., Norton, S. A., & Stubbs, C. S. (2007). Cd, Ni, Pb, and Zn Concentrations in Forest Vegetation and Soils in Maine. *Water, Air, and Soil Pollution*, 180(1-4), 141-153. <https://doi.org/10.1007/s11270-006-9257-0>
- Mekonnen, Z. A., Riley, W. J., Randerson, J. T., Grant, R. F., & Rogers, B. M. (2019). Expansion of high-latitude deciduous forests driven by interactions between climate warming and fire. *Nature Plants*, 5(9), 952-958. <https://doi.org/10.1038/s41477-019-0495-8>
- Michopoulos, P., Bourletsikas, A., Kaoukis, K., Daskalaku, E., Karetos, G., Kostakis, M., ... & Iliakis, S. (2018). The distribution and variability of heavy metals in a mountainous fir forest ecosystem in two hydrological years. *Global NEST Journal*, 20(2), 188-197. <https://doi.org/10.30955/gnj.002506>
- Miesel, J. R., Hockaday, W. C., Kolka, R. K., & Townsend, P. A. (2015). Soil organic matter composition and quality across fire severity gradients in coniferous and deciduous forests of the southern boreal region. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 120(6), 1124-1141. <https://doi.org/10.1002/2015JG002959>
- Ministère de l'environnement et de la lutte contre les changements climatiques (2021). Guide d'intervention: Protection des sols et réhabilitation des terrains contaminés. <https://www.environnement.gouv.qc.ca/sol/terrains/guide-intervention/guide-intervention-protection-rehab.pdf>
- Moritz, M. A., Parisien, M.-A., Batllori, E., Krawchuk, M. A., Van Dorn, J., Ganz, D. J., & Hayhoe, K. (2012). Climate change and disruptions to global fire activity. *Ecosphere*, 3(6), art49. <https://doi.org/10.1890/ES11-00345.1>
- Mortens, J. & Smolders, E. (2013). Chapitre 10: Cadmium. In B. J. Alloway (Ed.), *Heavy metals in soils* (3rd edition, p. 283–312). London: Blackie Academic & Professional
- Mortens, J. & Smolders, E. (2013). Chapitre 17: Zinc. In B. J. Alloway (Ed.), *Heavy metals in soils* (3rd edition, p. 475–493). London: Blackie Academic & Professional
- Munro, L., & Courchesne, F. (2019). Bioconcentration of Cd and Zn in the soils of an uncontaminated forest in the Quebec Laurentians. *Biogeochemistry*, 143(3), 293-312. <https://doi.org/10.1007/s10533-019-00562-9>
- Neff JC, Harden JW, Gleixner G (2005) Fire effects on soil organic matter content composition, and nutrients in boreal interior Alaska. *Can J For Res* 35:2178–2187. <https://doi.org/10.1139/x05-154>
- Nelson, A.; Donkin, P. (1984), Processes of bioaccumulation: the importance of chemical speciation; *Mar. Pollut. Bull.* 16, 164–169. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(85\)90008-6](https://doi.org/10.1016/0025-326X(85)90008-6)

- Nilsson, S. I., Miller, H. G., & Miller, J. D. (1982). Forest Growth as a Possible Cause of Soil and Water Acidification: An Examination of the Concepts. *Oikos*, 39(1), 40-49. <https://doi.org/10.2307/3544529>
- Oorts, K. (2013). Chapter 13: Copper. Dans Alloway, B. J. (Éd.), *Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability* (3rd ed, p.367-394). Dordrecht, Netherlands; New York: Springer.
- Ott, N. F. J., & Watmough, S. A. (2021). Contrasting Litter Nutrient and Metal Inputs and Soil Chemistry among Five Common Eastern North American Tree Species. *Forests*, 12(5), Art. 5. <https://doi.org/10.3390/f12050613>
- Paré, D., & Bergeron, Y. (1995). Above-Ground Biomass Accumulation along a 230-Year Chronosequence in the Southern Portion of the Canadian Boreal Forest. *Journal of Ecology*, 83(6), 1001-1007. <https://doi.org/10.2307/2261181>
- Paré, D., Bergeron, Y., & Camiré, C. (1993). Changes in the forest floor of Canadian southern boreal forest after disturbance. *Journal of Vegetation Science*, 4(6), 811-818. <https://doi.org/10.2307/3235619>
- Pavlotskaya, F. I. (1974). Migration of radioactive products of global fallout in soils. *Moscow: Atomizdat*, 215.
- Peltoniemi, M., Mäkipää, R., Liski, J., & Tamminen, P. (2004). Changes in soil carbon with stand age—an evaluation of a modelling method with empirical data. *Global Change Biology*, 10(12), 2078-2091. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2004.00881.x>
- Perala, D. A., & Alban, D. H. (1994). *Allometric biomass estimators for aspen-dominated ecosystems in the upper Great Lakes. Forest Service research paper* (No. PB-94-155116/XAB; FSRP-NC-314). Forest Service, St. Paul, MN (United States). North Central Forest Experiment Station.
- Philpotts, A.R., Origin of the Anorthosite-Mangerite Rocks in Southern Quebec, *Journal of Petrology*, Volume 7, Issue 1, February 1966, Pages 1–64, <https://doi.org/10.1093/petrology/7.1.1>
- Plumlee, G. S. (1999). The environmental geology of mineral deposits. The environmental geochemistry of mineral deposits. Society of Economic Geologists. Part A, 71-116.
- Pourret, O., & Bollinger, J. C. (2017). ‘Heavy metals’-what to do now: to use or not to use?. *Science of the Total Environment*, 610, 419-420. DOI:10.1016/j.scitotenv.2017.08.043
- Pregitzer, K. S., & Euskirchen, E. S. (2004). Carbon cycling and storage in world forests: Biome patterns related to forest age. *Global Change Biology*, 10(12), 2052-2077. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2004.00866.x>

- Prescott, C. E., Blevins, L. L., & Staley, C. L. (2000b). Effects of clear-cutting on decomposition rates of litter and forest floor in forests of British Columbia. *Canadian Journal of Forest Research*, 30(11), 1751-1757. <https://doi.org/10.1139/x00-102>
- Prescott, C. E., Maynard, D. G., & Laiho, R. (2000a). Humus in northern forests : Friend or foe? *Forest Ecology and Management*, 133(1), 23-36. [https://doi.org/10.1016/S0378-1127\(99\)00295-9](https://doi.org/10.1016/S0378-1127(99)00295-9)
- Purves, D. (1985). Chapter 4 : sources of trace-element contamination soils. Dans *Trace-element Contamination of the Environment (Édition révisée, p.74-98)*. Elsevier.
- Räisänen, M. L., Kashulina, G., & Bogatyrev, I. (1997). Mobility and retention of heavy metals, arsenic and sulphur in podzols at eight locations in northern Finland and Norway and the western half of the Russian Kola Peninsula. *Journal of Geochemical Exploration*, 59(3), 175-195. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(97\)00014-9](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(97)00014-9)
- Raisanen, M.L.. Pulkkinen, E.. Kontio. M., IYY4. Alteration of podzolized tills by acid load near Ni-Cu smelters at Montchorsk, Kola Peninsula, Russia. *Bull. Geol. Sot. Finl.* 66 (I). 19-38
- Raulund-Rasmussen, K., Borggaard, O. K., Hansen, H. C. B., & Olsson, M. (1998). Effect of natural organic soil solutes on weathering rates of soil minerals. *European Journal of Soil Science*, 49(3), 397-406. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.1998.4930397.x>
- Reijonen, I., Metzler, M., & Hartikainen, H. (2016). Impact of soil pH and organic matter on the chemical bioavailability of vanadium species: the underlying basis for risk assessment. *Environmental Pollution*, 210, 371-379. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00219-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00219-4)
- Reimann, C., Kashulina, G., de Caritat, P., & Niskavaara, H. (2001). Multi-element, multi-medium regional geochemistry in the European Arctic: element concentration, variation and correlation. *Applied Geochemistry*, 16(7-8), 759-780. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(00\)00070-6](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00070-6)
- Richardson, J. B., Donaldson, E. C., Kaste, J. M., & Friedland, A. J. (2015). Forest floor lead, copper and zinc concentrations across the northeastern United States : Synthesizing spatial and temporal responses. *Science of The Total Environment*, 505, 851-859. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.023>
- Richardson, J. B., Friedland, A. J., Kaste, J. M., & Jackson, B. P. (2014). Forest Floor Lead Changes from 1980 to 2011 and Subsequent Accumulation in the Mineral Soil across the Northeastern United States. *Journal of Environmental Quality*, 43(3), 926-935. <https://doi.org/10.2134/jeq2013.10.0435>
- Richardson, S.J., Peltzer, D.A., Allen, R.B. & McGlone, M.S. (2005) Resorption proficiency along a chronosequence: responses among communities and within species. *Ecology*, 86, 20–25. <https://doi.org/10.1890/04-0524>

- Saada, A., Breeze, D., Crouzet, C., Cornu, S., & Baranger, P. (2003). Adsorption of arsenic (V) on kaolinite and on kaolinite-humic acid complexes role of humic acid nitrogen groups. *Chemosphere*, 51(8), 757–763. DOI: 10.1016/S0045-6535(03)00219-4
- Sadiq, M. (1997), Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations; *Water Air Soil Pollution*, (93), 117–136. <https://doi.org/10.1007/BF02404751>
- Sauvé, S., Manna, S., Turmel, M.-C., Roy, A. G., & Courchesne, F. (2003). Solid–Solution Partitioning of Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn in the Organic Horizons of a Forest Soil. *Environmental Science & Technology*, 37(22), 5191-5196. <https://doi.org/10.1021/es030059g>
- Savage, C. (2001). Recolonisation forestière dans les Basses Laurentides au sud du domaine climacique de l'érablière à bouleau jaune [Mémoire de maîtrise]. https://sbl.umontreal.ca/public/FAS/sbl/Documents/4-Territoire/Biodiversite/memoire_Caroline_Savage.pdf
- Schaetzl, R. J., & Isard, S. A. (1990). Comparing " warm season" and " snowmelt" pedogenesis in Spodosols. In Proceedings of the Fifth International Soil Correlation Meeting (ISCOM V). Characterization, classification, and utilization of Spodosols. JM Kimble and RD Yeck (eds.). USDA, Soil Conservation Service, Lincoln, NE (pp. 303-318).
- Schnitzer, M. and Khan, S. U., *Soil Organic Matter*, Elsevier, Amsterdam, 319, 1978.
- Seedre, M., Shrestha, B. M., Chen, H. Y. H., Colombo, S., & Jögiste, K. (2011). Carbon dynamics of North American boreal forest after stand replacing wildfire and clearcut logging. *Journal of Forest Research*, 16(3), 168-183. <https://doi.org/10.1007/s10310-011-0264-7>
- Senesil, G. S., Baldassarre, G., Senesi, N., & Radina, B. (1999). Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. *Chemosphere*, 39(2), 343-377. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00115-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00115-0)
- Shah, F. U. R., Ahmad, N., Masood, K. R., & Peralta-Videa, J. R. (2010). Heavy metal toxicity in plants. In *Plant adaptation and phytoremediation* (pp. 71-97). Springer, Dordrecht.
- Shrestha, B. M., & Chen, H. Y. (2010). Effects of stand age, wildfire and clearcut harvesting on forest floor in boreal mixedwood forests. *Plant and Soil*, 336(1), 267-277. <https://doi.org/10.1007/s11104-010-0475-2>
- Singh, B. B. (1971). Effect of vanadium on the growth, yield and chemical composition of maize (*Zea mays* L). *Plant and Soil*, 34, 209–213. <https://doi.org/10.1007/BF01372773>
- Skjemstad, J.O & Baldock, J.A. (2007). *Chapter 21: Total and Organic Carbon*. Dans Gregorich, E. G., & Carter, M. R., *Soil sampling and methods of analysis* (2e édition, p.225-237). CRC press.

- Smith, W. H., & Siccama, T. G. (1981). The Hubbard Brook Ecosystem Study: biogeochemistry of lead in the northern hardwood forest. *Journal of Environmental Quality*, 10(3), 323-333. <https://doi.org/10.2134/jeq1981.00472425001000030015x>
- Soil Classification Working Group (1998) The Canadian system of soil classification, 3rd edn. NRC Research Press, Ottawa
- Steinnes, E. (2013). Chapitre 14 - Lead. Dans B. J. Alloway (Ed.), *Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability* (3rd ed, p.395-404). Dordrecht, Netherlands; New York: Springer.
- Steinnes, E., & Friedland, A. J. (2006). Metal contamination of natural surface soils from long-range atmospheric transport: existing and missing knowledge. *Environmental Reviews*, 14(3), 169-186. <https://doi.org/10.1139/a06-002>
- Stevenson, F. J. (1994). *Humus chemistry: Genesis, composition, reactions* (2nd ed.). New York: Wiley.
- Stevenson, F.J.(1982), *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*; Wiley, New York.
- Tack, F.M.G. (2010). Chapter 2 - Trace Elements: General Soil Chemistry, Principles and Processes. Dans Hooda, P. S. (Éd.), *Trace elements in soils* (p. 10-37). Chichester, West Sussex: Wiley.
- Tarricone, K., Wagner, G., & Klein, R. (2015). Toward standardization of sample collection and preservation for the quality of results in biomonitoring with trees – A critical review. *Ecological Indicators*, 57, 341-359. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.05.012>
- Temminghoff, E. J. M., Van der Zee, S. E. A. T. M., & De Haan, F. A. M. (1998). Effects of dissolved organic matter on the mobility of copper in a contaminated sandy soil. *European Journal of Soil Science*, 49(4), 617-628. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.1998.4940617.x>
- Ter-Mikaelian, M. T., & Korzukhin, M. D. (1997). Biomass equations for sixty-five North American tree species. *Forest Ecology and Management*, 97(1), 1-24. [https://doi.org/10.1016/S0378-1127\(97\)00019-4](https://doi.org/10.1016/S0378-1127(97)00019-4)
- Thieme, L., Graeber, D., Hofmann, D., Bischoff, S., Schwarz, M. T., Steffen, B., ... & Siemens, J. (2019). Dissolved organic matter characteristics of deciduous and coniferous forests with variable management: different at the source, aligned in the soil. *Biogeosciences*, 16(7), 1411-1432. <https://doi.org/10.5194/bg-16-1411-2019>
- Thiffault, E., Bélanger, N., Paré, D., & Munson, A. D. (2007). How do forest harvesting methods compare with wildfire? A case study of soil chemistry and tree nutrition in the boreal forest. *Canadian Journal of Forest Research*, 37(9), 1658-1668. <https://doi.org/10.1139/X07-031>

- Tipping, E. (2002). Cation binding by humic substances (Cambridge environmental chemistry series, Vol. 12). New York: Cambridge University Press. <http://dx.doi.org/10.1017/CBO9780511535598>
- Tripathy, S. S., & Kanungo, S. B. (2005). Adsorption of Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} from 0.5 M NaCl and major ion sea water on a mixture of $\delta\text{-MnO}_2$ and amorphous FeOOH . *Journal of colloid and interface science*, 284(1), 30-38. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.09.054
- Trumbore, S. E., & Harden, J. W. (1997). Accumulation and turnover of carbon in organic and mineral soils of the BOREAS northern study area. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 102(D24), 28817-28830. <https://doi.org/10.1029/97JD02231>
- US-EPA. (2005). Ecological soil screening levels. Available at <https://www.epa.gov/chemical-research/interim-ecological-soil-screening-level-documents>
- Uthus, E. (1992). Evidence for arsenic essentiality. *Environmental Geochemistry and Health*, 14(2), 55–58. DOI: 10.1007/BF01783629
- Van Hook, R. I., Harris, W. F., and Henderson, G. S. (1977). Cadmium, lead, and zinc distribution and cycling in a mixed deciduous forest, *Ambio*, 6, 281. <https://www.jstor.org/stable/4312300>
- Venkataraman, B. V., & Sudha, S. (2005). Vanadium toxicity. *Asian J Exp Sci*, 19(2), 127-134.
- Verloo, M. & Eekhout, M. (1990) Metal Species Transformations in Soils: An Analytical Approach, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 39:2, 179-186, DOI: 10.1080/03067319008027695
- Ward, C., Pothier, D., & Paré, D. (2014). Do Boreal Forests Need Fire Disturbance to Maintain Productivity? *Ecosystems*, 17(6), 1053-1067. <https://doi.org/10.1007/s10021-014-9782-4>
- Wardle, D. A., Hörnberg, G., Zackrisson, O., Kalela-Brundin, M., & Coomes, D. A. (2003). Long-Term Effects of Wildfire on Ecosystem Properties Across an Island Area Gradient. *Science*, 300(5621), 972. <https://doi.org/10.1126/science.1082709>
- Wardle, D. A., Jonsson, M., Bansal, S., Bardgett, R. D., Gundale, M. J., & Metcalfe, D. B. (2012). Linking vegetation change, carbon sequestration and biodiversity : Insights from island ecosystems in a long-term natural experiment. *Journal of Ecology*, 100(1), 16-30. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2745.2011.01907.x>
- Weng, L., van Riemsdijk, W. H., Koopal, L. K., & Hiemstra, T. (2006). Ligand and charge distribution (LCD) model for the description of fulvic acid adsorption to goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 302, 442–457. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.07.005>
- Wenzel, W. W. (2013). Arsenic. In B. J. Alloway (Ed.), *Heavy metals in soils* (pp. 241–282).
- Wilson, B., Braithwaite, A. & F. Pyatt, B. (2005). An evaluation of procedures for the digestion of soils and vegetation from areas with metalliferous pollution. *Toxicological &*

Environmental Chemistry, Jul.–Sep. 2005; 87(3): 335–344.
<https://doi.org/10.1080/02772240500165570>

Yang, Y., Luo, Y., & Finzi, A. C. (2011). Carbon and nitrogen dynamics during forest stand development: A global synthesis. *New Phytologist*, 190(4), 977-989.
<https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2011.03645.x>

Young, H. E., Ribe, J. H., & Wainwright, K. (1980). MR230: Weight Tables for Tree and Shrub Species in Maine.

Young, S. D. (2013). Chapter 3: Chemistry of Heavy Metals and Metalloids in Soils. Dans B. J. Alloway (Ed.), *Heavy metals in soils* (3rd ed., p. 51-92).

Annexes

Table S1 - Chemical and physical properties of soil horizons in the profiles of the Island and the Hillslope: depth (top limit of the horizon where organic horizons have positive values and mineral horizons have negative values, cm); horizon thickness (cm); estimated bulk density (kg m^{-3}); pH measured in water; pH measured in CaCl_2 ; C_{org} (total organic carbon concentration measured through loss of ignition; g kg^{-1}); OM (organic matter concentration, %); DOC (dissolved organic carbon, g kg^{-1}); CEC (cation exchange capacity measured in BaCl_2 , $\text{cmol}(+) \text{kg}^{-1}$), BS (base saturation, %), concentration of pyrophosphate-extractable aluminum oxide bound to OM (Al_{OM} , g kg^{-1}), concentration of pyrophosphate-extractable iron oxide bound to OM (Fe_{OM} , g kg^{-1}), crystalline iron oxide (Fe_{cris}) concentration obtained by subtracting the oxalate-extractable Fe from DC-extractable Fe (g kg^{-1}).

Site	Soil profile	Horizon	Horizon group	Depth (cm)	Thickness (cm)	Density (kg m^{-3})	pH (H_2O)	pH (CaCl_2)	C_{org} (g kg^{-1})	OM (%)	DOC (g kg^{-1})	CEC ($\text{cmol}(+) \text{kg}^{-1}$)	BS (%)	Extractable Al, Fe or Si concentrations (g kg^{-1})						
														Al_{OM}	Fe_{OM}	Al_{amo}	Fe_{amo}	Si_{amo}	Fe_{cris}	
Island	I1 (n=11)	L	LFH	45	3	112.2	3.85	3.63	570.7	98.38	23.87	46.67	96.69	-	-	-	-	-	-	
		F	LFH	42	9	132.0	3.58	2.85	521.8	89.96	4.93	34.96	91.43	-	-	-	-	-	-	
		H	LFH	33	33	151.0	3.43	2.39	561.5	96.80	4.02	16.37	81.85	-	-	-	-	-	-	
		Ae	Ae-AB	0	5	798.0	3.95	2.98	10.45	1.80	0.14	0.83	33.09	0.10	0.12	0.02	0.50	0.01	0.81	
		Bhf1	Bhf-Bf	-5	5	638.4	3.78	3.10	70.69	12.19	0.53	9.54	4.41	3.52	9.77	1.17	0.87	0.31	21.49	
		Bhf2	Bhf-Bf	-10	7	651.7	4.49	3.90	137.4	23.68	0.43	7.19	4.66	11.27	9.00	22.37	10.74	6.39	20.21	
		Bhf3	Bhf-Bf	-17	5	690.0	4.87	3.88	90.80	15.65	0.28	1.76	10.23	5.79	1.56	27.18	7.06	9.38	13.60	
		Bfj1	Bhf-Bf	-22	11	714.0	4.90	4.41	48.12	8.30	0.25	0.55	30.92	2.43	0.24	22.73	4.92	8.97	8.64	
		Bfj2	Bhf-Bf	-33	9	765.7	4.98	4.89	42.61	7.35	0.23	0.50	32.57	2.53	0.29	0.00	4.22	11.30	7.05	
		BC	BC-C	-42	16	946.0	5.08	4.84	33.11	5.71	0.22	0.62	34.06	2.01	0.36	0.32	4.30	7.15	6.89	
		Cg	BC-C	-58.00	16	1430	5.17	4.79	11.88	2.05	0.12	0.44	41.96	1.03	0.17	4.48	1.91	2.50	2.37	
	I2 (n=9)	L	LFH	40	4	112.2	4.03	3.79	548.5	94.57	47.53	40.91	98.97	-	-	-	-	-	-	
		F	LFH	36	8	131.1	3.65	2.55	546.7	94.26	5.22	29.15	88.26	-	-	-	-	-	-	
		H	LFH	28	28	121.9	3.51	2.93	559.7	96.50	3.07	36.13	97.72	-	-	-	-	-	-	
		Ae	Ae-AB	0	4	649.4	4.08	3.09	11.2	1.93	0.34	0.87	27.48	0.08	0.23	0.13	0.86	0.01	0.86	
		Bhf1	Bhf-Bf	-4	3	638.4	3.96	3.22	70.46	12.15	1.22	9.65	7.33	3.43	9.42	1.28	1.38	0.27	28.45	
		Bhf2	Bhf-Bf	-7	5	651.7	4.49	3.79	126.6	21.83	0.81	8.77	6.81	10.20	8.18	20.95	5.59	8.02	11.03	
		Bhf3	Bhf-Bf	-12	6	765.7	4.96	4.74	67.97	11.72	0.34	0.84	24.14	5.27	1.11	27.60	4.82	13.98	7.89	
		Bfj	Bhf-Bf	-18	9	893.2	5.02	4.84	37.37	6.44	0.29	0.53	35.37	3.31	0.38	17.77	2.80	10.16	5.37	
		BC	BC-C	-27	11	650.5	4.98	4.83	28.42	4.90	0.33	0.46	30.13	2.78	0.24	14.13	2.58	8.35	3.52	
		I3 (n=8)	L	LFH	36	4	112.2	4.23	3.98	557.1	96.04	19.40	44.56	98.46	-	-	-	-	-	-
			F	LFH	32	7	131.5	3.36	2.61	551.2	95.03	7.09	21.25	94.66	-	-	-	-	-	-
	H		LFH	25	25	136.5	3.32	2.43	525.3	90.57	4.86	23.55	76.71	-	-	-	-	-	-	
	Ae		Ae-AB	0	3	723.7	3.97	3.17	13.00	2.24	0.25	2.78	7.04	0.43	0.15	0.00	0.50	0.01	0.73	
	Bhf1		Bhf-Bf	-3	3	651.7	4.04	3.31	219.0	37.75	0.32	25.94	3.47	12.46	18.13	0.13	8.97	0.74	34.15	
	Bhf2		Bhf-Bf	-6	7	765.7	4.81	4.27	119.6	20.61	0.33	2.96	7.65	8.51	2.27	19.43	5.86	11.17	11.52	
	Bhf3		Bhf-Bf	-13	15	765.7	4.88	4.32	123.1	21.23	0.34	2.51	10.04	8.58	1.62	19.59	1.25	10.88	19.84	
	BCg		BC-C	-28	12	798.3	5.06	4.78	75.10	12.95	0.21	0.72	26.04	5.04	0.95	20.04	1.51	15.02	18.07	
	I4 (n=10)		L	L	38	5	112.2	4.11	3.62	550.0	94.82	21.93	38.03	99.29	-	-	-	-	-	-
			F	F	33	10	131.5	3.51	2.50	533.8	92.03	4.44	21.02	89.27	-	-	-	-	-	-
			H	H	23	23	136.5	3.57	2.24	557.0	96.04	1.55	8.96	78.87	-	-	-	-	-	-
		Ae	Ae-AB	0	5	723.7	4.02	2.75	9.44	1.63	0.04	1.64	12.23	0.21	0.07	0.00	0.00	1.18	0.79	
		AB	Ae-AB	-5	4	638.4	3.82	2.91	40.73	7.02	0.14	7.60	2.95	3.36	5.14	0.00	0.00	1.17	5.47	
		Bhf	Bhf-Bf	-9	5	651.7	4.53	3.95	109.5	18.87	0.08	2.65	6.76	10.93	5.26	34.06	8.38	15.69	12.37	
		Bfj1	Bhf-Bf	-14	11	765.7	4.72	4.47	43.51	7.50	0.08	0.73	24.13	3.06	0.51	25.35	5.05	12.32	8.83	
		Bfj2	Bhf-Bf	-25	12	765.7	4.76	4.38	43.71	7.54	0.04	0.81	21.58	3.23	0.69	20.83	3.54	9.01	10.57	
		BC	BC-C	-37	12	798.3	4.75	4.44	24.52	4.23	0.04	0.64	26.64	1.83	0.25	15.66	2.12	8.29	3.73	
		C	BC-C	-49.00	13	1430	4.79	4.39	16.09	2.77	0.02	0.61	27.90	1.37	0.17	7.73	1.36	3.25	1.89	

Table S1 (continued)

Site	Soil profile	Horizon	Horizon group	Depth (cm)	Thickness (cm)	Density (kg m ⁻³)	pH (H ₂ O)	pH (CaCl ₂)	Corg (g kg ⁻¹)	OM (%)	DOC (g kg ⁻¹)	CEC (cmol(+) kg ⁻¹)	BS (%)	Extractable Al, Fe or Si concentrations (g kg ⁻¹)						
														Al _{OM}	Fe _{OM}	Al _{amo}	Fe _{amo}	Si _{amo}	Fe _{cris}	
Hillslope	H1 (n=11)	L	LFH	11	2	112.2	5.16	4.60	513.0	88.44	10.00	64.74	94.82	-	-	-	-	-	-	
		F	LFH	9	4	131.5	4.20	3.55	491.4	84.72	5.02	40.75	93.89	-	-	-	-	-	-	
		H	LFH	5	5	136.5	3.78	2.88	297.0	51.20	1.24	26.21	66.59	-	-	-	-	-	-	
		Ae	Ae-AB	0	6	539.4	4.19	3.23	21.6	3.73	0.13	2.92	42.01	0.52	2.03	0.06	0.00	1.19	1.24	
		Bhf1	Bhf-Bf	-6	5	596.8	4.63	3.81	95.40	16.45	0.14	4.95	30.81	12.22	18.64	0.59	0.00	1.23	4.77	
		Bhf2	Bhf-Bf	-11	6	535.9	4.81	3.97	129.8	22.38	0.15	4.47	34.72	14.94	10.36	14.83	8.36	5.69	4.94	
		Bhf3	Bhf-Bf	-17	6	767.9	4.98	4.22	77.03	13.28	0.06	1.04	9.27	6.00	3.18	15.59	6.34	6.12	10.99	
		Bhf4	Bhf-Bf	-23	12	648.4	5.06	4.24	72.98	12.58	0.06	1.20	33.45	5.42	2.07	17.52	4.39	6.12	7.71	
		Bhf5	Bhf-Bf	-35	13	648.4	5.06	4.26	61.23	10.56	0.04	1.06	16.92	5.55	2.14	12.78	4.31	4.43	7.08	
		Bhfj	Bhf-Bf	-48	12	798.3	5.03	4.25	51.59	8.89	0.03	0.72	24.86	4.21	1.16	16.57	3.88	4.75	4.83	
		C	BC-C	-60	13	1430	5.12	4.33	39.68	6.84	0.04	0.68	25.64	3.33	0.74	14.52	2.88	3.96	2.97	
	H2 (n=9)	L	LFH	10	2	112.2	4.77	4.16	450.6	77.68	12.72	47.08	95.11	-	-	-	-	-	-	
		F	LFH	8	4	131.5	4.50	3.60	534.0	92.07	4.53	40.57	96.62	-	-	-	-	-	-	
		H	LFH	4	4	136.5	4.02	3.02	477.4	82.30	3.34	30.09	94.89	-	-	-	-	-	-	
		Ae	Ae-AB	0	4	717.2	4.28	3.21	18.30	3.16	0.22	1.25	54.37	0.24	0.55	0.03	0.10	1.24	1.94	
		Bhf1	Bhf-Bf	-4	8	596.8	4.55	3.64	162.8	28.07	0.52	8.44	38.00	17.43	31.83	2.88	7.24	1.17	3.38	
		Bhf2	Bhf-Bf	-12	7	596.8	4.80	3.90	196.1	33.81	0.30	3.72	12.12	23.70	18.47	32.15	0.00	8.68	5.38	
		Bhf3	Bhf-Bf	-19	11	552.7	5.00	4.11	110.9	19.12	0.15	1.92	11.76	18.99	1.72	20.19	7.49	6.35	5.04	
		Bhf4	Bhf-Bf	-30	9	640.9	5.07	4.13	78.45	13.52	0.10	1.47	12.98	13.34	1.57	13.72	3.87	3.55	3.01	
		HCg	BC-C	-39	13	1430	5.36	4.47	29.65	5.11	0.03	0.41	43.43	3.02	0.08	11.55	1.71	3.49	0.85	
		H3 (n=9)	L	LFH	10	2	112.2	4.87	4.33	398.8	68.75	4.22	53.21	95.96	-	-	-	-	-	-
			F	LFH	8	3	131.5	4.35	3.76	521.9	89.98	4.04	35.83	96.65	-	-	-	-	-	-
	H		LFH	5	5	136.5	4.78	3.62	387.3	66.76	1.01	29.81	96.55	-	-	-	-	-	-	
	Ae		Ae-AB	0	5	628.3	4.81	3.58	28.08	4.84	0.17	2.51	61.13	0.75	3.83	0.00	0.00	1.21	3.95	
	Bhf1		Bhf-Bf	-5	6	596.8	4.70	3.89	77.45	13.35	0.20	5.63	45.98	6.08	27.93	0.53	0.00	1.22	4.58	
	Bhf2		Bhf-Bf	-11	7	596.8	4.92	4.06	83.52	14.40	0.14	4.85	40.96	8.60	20.49	2.19	0.00	1.20	4.97	
	Bhf3		Bhf-Bf	-18	8	596.8	5.08	4.20	81.31	14.02	0.10	3.41	26.47	10.17	8.51	6.34	1.13	1.17	4.04	
	Bhf4		Bhf-Bf	-26	11	798.3	5.45	4.50	61.33	10.57	0.06	1.60	45.29	6.79	2.87	11.91	2.73	2.35	1.98	
	Cgj		BC-C	-37	13	1430	5.74	4.79	23.97	4.13	0.05	0.51	47.85	2.94	1.41	6.56	1.17	1.34	1.88	
H4 (n=10)	L		LFH	12	3	112.2	4.62	4.13	456.4	78.68	5.52	46.29	93.31	-	-	-	-	-	-	
	F		LFH	9	4	131.5	3.94	3.29	506.2	87.27	3.05	26.21	96.90	-	-	-	-	-	-	
	H	LFH	5	5	136.5	4.02	3.31	401.7	69.25	2.75	19.11	94.99	-	-	-	-	-	-		
	Ae	Ae-AB	0	6	628.3	4.46	3.51	29.41	5.07	0.23	1.77	21.78	0.64	1.29	0.00	0.00	1.19	1.21		
	Bhf1	Bhf-Bf	-6	4	596.8	4.70	3.88	129.1	22.26	0.24	7.46	18.02	14.78	23.15	6.51	5.32	2.33	4.10		
	Bhf2	Bhf-Bf	-10	8	648.4	5.12	4.38	97.23	16.76	0.10	1.17	18.30	8.97	3.02	27.15	8.41	10.19	4.34		
	Bhf3	Bhf-Bf	-18	13	641.3	5.12	4.35	79.21	13.66	0.12	1.49	20.17	7.15	2.75	18.58	3.63	7.61	4.08		
	Bhf4	Bhf-Bf	-31	10	648.4	5.13	4.32	68.78	11.86	0.12	1.19	17.07	7.95	2.06	14.20	1.77	5.55	4.36		
	Bhf5	Bhf-Bf	-41	13	648.4	5.07	4.28	78.59	13.55	0.13	2.01	11.05	10.51	2.93	11.70	1.50	3.94	4.21		
	Cgj	BC-C	-54	13	1430	5.30	4.46	33.58	5.79	0.03	0.71	24.90	5.00	0.88	7.45	0.91	2.94	2.04		

Table S2 - Acid-extractable (mg kg⁻¹) and water-soluble (ug kg⁻¹) TE concentrations in the soil horizons of the Island and the Hillslope sites.

Site	Soil profile	Horizon	Acid-extractable TE concentration (mg kg ⁻¹)						Water-soluble TE concentrations (ug kg ⁻¹)						
			As	Cd	Cu	Pb	V	Zn	As _w	Cd _w	Cu _w	Pb _w	V _w	Zn _w	
Island	I1 (n=11)	L	0.11	0.41	8.81	2.17	0.26	79.08	4.65	26.96	411.9	50.30	6.44	8504	
		F	2.74	0.66	12.59	103.83	9.07	41.08	86.92	3.95	90.59	254.2	107.8	193.2	
		H	1.48	0.24	4.77	5.93	2.11	11.26	55.58	0.82	9.39	8.66	107.4	1.89	
		Ae	0.12	0.02	2.52	0.61	6.88	1.67	1.45	0.03	4.23	0.59	5.40	0.19	
		Bhf1	0.96	0.07	5.47	3.73	91.29	7.53	9.43	0.31	2.85	1.93	19.98	5.63	
		Bhf2	1.13	0.11	4.15	7.68	57.04	9.44	3.09	0.24	1.57	1.97	4.68	0.20	
		Bhf3	0.84	0.17	3.87	5.61	30.98	14.20	1.81	1.08	1.86	0.93	1.55	16.31	
		Bhfj	0.50	0.07	3.15	2.71	18.46	10.20	0.61	1.36	1.18	1.52	0.57	8.56	
		Bfj2	0.73	0.16	4.16	3.47	29.68	19.87	0.63	2.53	1.05	0.43	0.78	4.82	
		BC	0.53	0.15	4.89	2.88	26.48	18.30	0.45	1.10	0.78	0.25	0.52	3.36	
		Cg	0.27	0.02	4.44	0.57	14.90	11.12	0.16	0.26	0.99	0.20	0.35	6.16	
	I2 (n=9)	L	0.16	0.20	8.56	2.36	1.22	35.97	11.48	13.79	426.6	82.39	16.30	5296	
		F	3.01	0.32	4.75	11.03	4.84	12.36	28.13	6.71	56.22	84.11	85.17	726.5	
		H	1.04	0.50	8.05	35.71	4.18	14.16	92.61	1.89	12.51	114.8	121.4	276.7	
		Ae	0.21	0.03	0.60	0.63	12.44	0.89	4.61	0.12	2.41	0.59	11.48	0.18	
		Bhf1	2.38	0.08	2.44	3.38	104.0	9.07	22.63	0.66	5.58	2.99	28.18	20.96	
		Bhf2	1.56	0.23	2.92	5.29	30.98	16.20	7.93	2.86	9.46	1.58	7.41	24.06	
		Bhf3	0.55	0.14	3.76	4.03	24.77	13.37	2.11	0.95	1.82	1.42	0.55	24.15	
		Bfj	0.40	0.12	4.29	3.00	22.34	13.59	0.93	0.79	4.69	1.20	0.45	28.51	
		BC	0.34	0.14	5.87	2.21	24.47	17.65	1.07	1.57	2.15	0.95	0.55	105.5	
		I3 (n=8)	L	0.10	0.45	8.47	2.40	0.31	96.46	4.07	17.07	250.0	41.31	4.57	13137
			F	5.90	0.50	7.49	32.64	3.46	44.12	33.55	5.80	92.19	114.8	93.46	583.9
	H		0.60	0.76	6.57	111.9	11.49	49.28	278.0	5.58	50.92	390.5	300.3	351.2	
	Ae		0.16	0.06	0.00	1.37	7.04	3.64	6.41	0.19	6.00	1.79	4.43	4.19	
	Bhf1		2.37	0.21	2.16	6.72	53.76	9.49	9.33	0.58	3.17	0.71	4.54	18.79	
	Bhf2		0.88	0.17	1.29	5.97	22.69	8.35	3.02	2.96	74.18	1.36	2.92	17.27	
	Bhf3		1.00	0.22	1.55	5.21	24.96	13.51	3.19	3.34	2.00	1.09	2.85	14.48	
	BCg		0.73	0.17	1.75	3.63	29.05	14.63	0.93	0.37	1.81	0.41	0.36	14.84	
	I4 (n=10)		L	0.20	0.69	7.64	4.00	0.83	146.24	10.23	22.52	148.1	51.45	2.96	11492
			F	1.41	1.34	6.32	30.89	4.46	66.54	33.90	10.95	46.90	78.11	52.86	809.1
			H	1.18	0.16	2.02	0.92	2.14	3.19	28.66	0.21	5.89	2.17	56.62	1.82
		Ae	0.24	0.20	0.22	0.63	9.53	2.21	2.72	0.09	0.27	0.18	1.04	0.19	
		AB	0.69	0.21	1.16	3.40	69.38	5.85	7.18	0.16	0.77	0.77	7.40	30.09	
		Bhf	1.12	0.54	1.98	8.49	40.81	11.19	2.77	0.13	1.15	0.52	0.94	9.52	
		Bfj1	0.82	0.57	1.73	5.91	36.78	12.42	0.79	1.75	1.11	0.79	0.28	0.19	
		Bfj2	0.73	0.45	1.71	5.09	35.91	11.58	0.77	0.98	3.28	0.71	0.31	0.19	
		BC	0.50	0.35	2.96	2.47	31.05	12.59	0.71	0.76	1.32	0.41	0.22	4.61	
		C	0.43	0.25	4.40	1.29	28.60	15.56	0.38	0.36	1.23	0.28	0.23	0.19	
		Hillslope	H1 (n=11)	L	0.03	2.05	13.46	2.03	1.72	382.3	10.20	33.59	234.3	12.90	4.55
	F			0.24	2.37	14.25	11.16	4.29	327.7	17.13	19.03	110.7	14.90	27.08	6097
	H			2.65	4.91	38.14	102.3	14.20	167.5	56.47	4.19	17.34	29.37	46.77	559.9
	Ae			0.19	0.18	1.22	2.19	23.82	13.19	9.13	0.51	2.74	0.34	8.26	133.2
	Bhf1			0.56	0.37	2.18	4.46	39.93	33.46	3.36	1.01	2.81	0.60	3.96	161.0
	Bhf2			0.57	0.38	2.35	5.33	36.13	42.61	2.89	1.05	2.70	0.23	5.47	97.07
	Bhf3			0.33	0.33	3.10	4.45	40.25	56.48	0.95	0.47	1.27	0.19	2.29	10.24
Bhf4	0.30			0.30	2.70	3.95	37.47	48.46	0.67	0.35	1.30	0.22	1.90	4.11	
Bhf5	0.31			0.29	3.02	3.32	37.35	42.67	0.45	0.29	1.16	0.01	1.48	3.02	
Bhfj	0.31			0.29	3.52	2.66	33.53	35.16	0.19	0.18	0.82	0.01	0.74	2.14	
C	0.31			0.27	4.98	2.27	32.95	23.88	0.12	0.15	0.78	0.01	0.70	0.19	
H2 (n=9)	L		0.24	1.20	13.79	4.50	5.17	225.8	22.07	25.14	171.2	35.42	7.76	9464	
	F		0.03	1.80	13.55	4.99	1.89	211.8	24.89	16.91	128.5	17.86	19.43	4509	
	H		3.15	2.23	14.47	110.3	14.07	149.3	62.21	18.32	45.79	210.2	104.0	1745	
	Ae		0.27	0.23	1.09	6.95	31.44	9.03	19.75	1.66	6.21	10.25	20.05	111.9	
	Bhf1		3.57	0.77	3.46	12.20	48.79	62.18	23.20	3.65	5.09	1.39	17.54	224.5	
	Bhf2		1.04	0.49	2.43	6.22	25.54	40.47	7.67	2.31	4.88	0.98	7.95	50.49	
	Bhf3		0.44	0.21	2.92	3.62	25.45	49.99	3.85	0.51	3.56	0.45	3.66	0.18	
	Bhf4		0.18	0.13	3.20	2.24	27.39	48.31	1.81	0.16	1.80	0.20	2.29	0.19	
	HCg		0.02	0.10	3.50	1.05	24.94	36.23	0.50	0.09	101.2	1.51	1.59	17.44	
	H3 (n=9)		L	0.31	1.05	11.93	15.99	7.48	201.0	22.26	9.11	141.2	24.10	13.65	4551
			F	0.19	1.61	15.20	7.72	2.75	221.3	25.03	12.61	131.2	9.41	19.09	3323
H			3.03	2.68	26.88	164.9	13.42	210.0	79.75	1.86	71.67	99.01	56.67	236.1	
Ae			0.87	0.14	1.41	6.39	40.86	17.39	11.67	0.55	2.35	2.71	16.04	106.6	
Bhf1			2.94	0.23	4.21	7.38	42.96	46.00	7.66	0.87	3.77	0.51	5.95	192.9	
Bhf2			1.61	0.24	3.93	5.44	31.71	50.54	5.09	0.79	3.84	0.27	4.26	320.1	
Bhf3			0.40	0.16	3.21	2.60	25.25	43.86	2.59	1.30	93.69	0.14	2.31	683.5	
Bhf4			0.54	0.29	4.33	2.39	28.78	51.26	1.15	0.11	3.81	0.04	2.19	23.08	
Cgj			0.50	0.38	4.19	1.34	28.64	36.41	0.49	0.03	1.35	0.03	1.91	0.19	
H4 (n=10)			L	0.34	1.32	17.07	3.10	5.69	188.9	7.93	18.81	158.6	16.26	2.80	5814
			F	0.54	1.05	17.27	7.62	3.73	108.6	11.21	6.33	94.69	12.47	13.10	1020
	H		5.17	1.12	6.87	116.2	13.13	85.72	117.1	8.55	40.40	165.2	95.81	981.0	
	Ae		0.81	0.42	1.91	10.45	25.33	24.13	12.35	1.93	1.66	8.81	12.78	1004	
	Bhf1		1.69	0.70	4.23	6.74	46.99	81.32	5.75	3.07	4.45	0.39	4.47	316.8	
	Bhf2		0.79	0.45	4.54	2.90	34.21	105.1	2.41	0.91	2.06	0.15	2.55	76.56	
	Bhf3		0.77	0.32	6.77	3.31	39.14	84.36	1.71	0.76	4.49	0.39	2.65	65.46	
	Bhf4		0.69	0.34	8.21	2.71	40.08	70.00	1.42	0.79	6.49	0.29	2.88	72.44	
	Bhf5		0.78	0.38	9.74	2.94	37.67	55.33	1.45	0.46	2.18	0.16	2.73	9.97	
	Cgj		0.41	0.30	6.99	1.65	33.18	38.34	0.47	0.13	2.56	0.09	1.16	5.09	

Table S3 – Generic limits for TE concentration in soils (mg kg⁻¹, dry mass): criteria A (background level concentration for the geological province of Grenville); criteria B (maximal acceptable limit for residential ground); criteria C (maximal acceptable limit for industrial ground); Ecological Soil Screening Limits (Eco-SSL) defined by the US EPA (2005) for plants, soil invertebrates, avian wildlife and mammalian wildlife; Predicted no effect concentration defined by the European Union (2007) for soil organisms and plants.

	Criteria defined by MELCC (2021)			Eco-SSL* defined by US EPA (2005)				PNEC** defined by EU (2007)	
	A	B	C	Plants	Soil invertebrates	Wildlife		Soil organisms	Plants
						Avian	Mammalian		
As	10	30	50	18	-	43	46	-	-
Cd	0.9	5	20	32	140	0.77	0.36	2.3	
Cu	50	100	500	70	80	28	49	-	-
Pb	50	500	1000	120	1700	11	56	-	-
V	-	-	-	-	-	7.8	280	-	-
Zn	120	500	1500	160	120	46	79	27	52

*The US EPA guidelines used to derive Ecological Soil Screening Limits are as follows (US EPA, 2005): “Plant and soil invertebrate Eco-SSL values were derived directly from an evaluation of available plant and soil invertebrate toxicity test data (measured toxicity related to soil contaminant concentrations). The wildlife Eco-SSLs were the result of back-calculations from a Hazard Quotient (HQ) of 1.0. The HQ is equal to the estimated exposure dose divided by a toxicity reference value (TRV). An HQ of 1.0 is the condition where the exposure and the dose associated with no adverse effects are equal, indicating adverse effects at or below this soil concentration are unlikely. A generic food-chain model was used to estimate the relationship between the concentration of the contaminant in soil and the dose for the receptor (milligrams per kilogram body weight per day (mg/kg bw/d)). The TRV represents a receptor-class specific estimate of a no-observed adverse effect level (NOAEL) (dose) for the respective contaminant.”

**The PNEC is calculated as the fifth percentile of the No Observed Effect Concentration (NOEC, the largest soil Cd concentration at which the biota were unaffected). The values for Zn represent the concentrations of TE added to the background level.

Table S5 – Estimated annual litterfall flux of dry foliar biomass to the surface ($\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$) by tree species to the surface around each pedons of the Island and the Hillslope sites. The dry foliar biomass was estimated using allometric equations (Table 1) for the trees found in an 8-meter radius zone around each pedons ($\approx 200 \text{ m}^2$).

	Litterfall flux of dry foliar biomass to the surface ($\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$)									
	<i>Abies balsamea</i>	<i>Acer rubrum</i>	<i>Acer saccharum</i>	<i>Betula alleghaniensis</i>	<i>Betula papyrifera</i>	<i>Fagus grandifolia</i>	<i>Picea rubens</i>	<i>Pinus strobus</i>	<i>Populus grandidenta</i>	<i>Thuja occidentalis</i>
I1	40.87	177.91	-	-	70.49	-	-	110.59	-	59.46
I2	32.13	121.03	-	-	21.87	-	-	90.18	-	183.64
I3	66.22	41.21	-	-	-	-	34.28	-	-	119.18
I4	61.55	106.48	-	-	118.90	-	245.75	89.85	-	84.77
H1	-	254.06	80.45	215.25	284.55	1.82	-	-	-	-
H2	-	85.39	54.68	336.62	284.55	-	-	-	-	-
H3	-	152.24	184.50	161.47	-	17.36	-	-	-	-
H4	-	310.28	67.05	100.27	-	13.04	-	-	82.04	-

