

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

LES VIEUX THUJA OCCIDENTALIS L. EN TANT QU'ARCHIVE HISTORIQUE
DE LA POLLUTION MINIÈRE À DUPARQUET EN ABITIBI OUEST :
APPLICATION DE LA DENDROGÉOCHIMIE ISOTOPIQUE DU PLOMB

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

PAR
JULIE ARTEAU

OCTROBRE 2019

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.07-2011). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

AVANT-PROPOS

Ce mémoire de maîtrise se divise en deux chapitres; le premier est rédigé sous la forme d'un article scientifique. Cet article scientifique, dont je suis l'auteure principale, sera soumis en octobre 2019 à la revue *Sciences Of Total Environment* pour l'édition spéciale intitulée «*Applications of Dendrochemistry In Environmental Sciences*». David Widory et Étienne Bouche, respectivement directeur et co-directeur de ma maîtrise, sont également co-auteurs de cet article. Sa présentation diffère de la structure d'un mémoire habituellement présenté à l'Université du Québec à Montréal; la rédaction est en anglais et les figures et les tableaux sont situés à la fin de l'article. Ce format de mémoire donne l'opportunité de transmettre de nouvelles connaissances à l'ensemble de la communauté scientifique à l'échelle internationale. Le chapitre II est rédigé en français et aborde le développement d'une méthode analytique préalablement réalisée afin de générer les résultats présentés dans le chapitre I. Les références de chaque chapitre sont incluses à la fin de leur section respective. Les références de l'introduction, de la conclusion et de l'annexe sont incluses à la fin du mémoire.

REMERCIEMENTS

Je remercie les co-auteurs de cet article pour m'avoir confié ce projet novateur et stimulant. Mr Widory (David), merci d'avoir ajouté une note positive sur la progression du projet et sur la qualité des résultats générés à chacune de nos rencontres. Étienne Boucher, merci pour les commentaires judicieux et les réflexions constructives partagées à l'égard du projet, entrecoupé de blagues amusantes. Je vous remercie de m'avoir fait confiance et laissé de la latitude à l'égard de la construction et du développement de ce projet. Je vous remercie également de m'avoir fait découvrir la petite municipalité de Duparquet lors de la campagne d'échantillonnage ainsi que la «dendroweek» enseignée à la station de recherche de Lac Duparquet par ce cher Igor Drobyshev. Je les remercie également pour leur support financier à ce projet, conjointement au CRSNG. Guillaume Proulx merci de m'avoir servi littéralement de bras droit ... durant la campagne d'échantillonnage, sans toi aucun arbre n'aurait pu être carotté.

J'aimerais spécialement remercier André Poirier d'avoir consacré autant de temps pour m'avoir formé pour les manipulations de laboratoire, l'utilisation des équipements et des logiciels ainsi que pour m'avoir accompagné dans le développement analytique et l'analyse des données isotopiques. Je lui suis reconnaissante pour son soutien et sa précieuse contribution à ce projet. Un grand merci également à Luc Arsenault, du magasin de chimie de l'UQAM, pour ces conseils ingénieux et suggestions de matériaux.

J'aimerais également remercier mes collègues et amis(es) qui ont apporté du bonheur à mon quotidien au GEOTOP. Je pense notamment au «dendrogeek» du laboratoire; Pauline Balduchi, Julien Larose et Jean-Philippe Martin. Julien, je me souviendrai toujours de ton émerveillement à regarder un cerne au binoculaire. Pauline, je tiens à te remercier de m'avoir enseigné plusieurs rudiments de la dendrochronologie. Merci pour tous ces bons moments de plaisirs partager à vos côtés au laboratoire. Viennent ensuite mes collègues de la maîtrise en sciences de l'environnement, notamment Diego et Joris. Diego, merci pour ton soutien et ton écoute durant cette épreuve qu'est la maîtrise, ainsi que pour le service de gardiennage de mes plantes. Joris, nous avons passé de beaux moments à plaisanter sur la progression fulgurante... de nos projets de maîtrise et de la rédaction du mémoire.

Enfin, une place importante revient à ma famille, particulièrement à ma mère, qui a été une source de courage et de persévérance pour moi et qui m'a soutenu, écouté et encouragé tout au long de la maîtrise. Enfin, David, mon copain, merci d'avoir cru en moi et de m'avoir écouté parler à plusieurs reprises des itérations de la maîtrise et de la complexité de la recherche scientifique en général.

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS.....	ii
REMERCIEMENTS	iii
LISTE DES FIGURES.....	iv
LISTE DES TABLEAUX	x
LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES	xii
LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS	xiv
RÉSUMÉ	xv
INTRODUCTION.....	1
0.1 Problématique	1
0.2 État des connaissances	6
0.2.1 Isotopes du plomb dans les études environnementales	6
0.2.2 Principes et application de la dendrogéochimie	10
0.2.3 Facteurs internes	14
0.2.4 Facteurs externes	15
0.3 Objectifs de l'étude	18
0.4 Méthodologie.....	19
CHAPITRE I LEAD CONCENTRATIONS AND ISOTOPE RATIOS IN LONG-LIVED THUJA OCCIDENTALIS L. TREE RINGS REVEAL HISTORICAL MINING AND SMELTING ACTIVITIES IN WESTERN QUEBEC, CANADA ...	20

1.1	Abstract	22
1.2	Introduction	22
1.3	Study site and sampling strategy	25
1.3.1	Study area and mining history at the Duparquet Lake	25
1.3.2	Regional metal emission history	27
1.3.3	Sites description.....	27
1.3.4	Sampling and dendrochronological analysis.....	29
1.4	Analysis of chemicals in tree rings.....	30
1.4.1	Lead concentrations in tree rings measured by LA-ICP-MS	30
1.4.2	Lead isotope ratios in tree rings measured by HR-ICP-MS.....	32
1.5	Results	34
1.5.1	Pb concentrations in tree rings	34
1.5.2	Lead isotope ratios in tree rings	36
1.6	Discussion	37
1.6.1	Pb concentrations and isotope ratios time series	38
1.6.2	Tracking of Pb sources based on isotopes.....	39
1.6.3	Pb contribution of the end-members	43
1.7	Conclusion	46
1.8	References	47
	CHAPITRE II OPTIMISATION DE LA STRATÉGIE DE QUANTIFICATION DU PLOMB DANS LES CERNES DE CROISSANCE PAR TECHNIQUE D'ABLATION LASER ICP-MS	68

2.1	Introduction.....	68
2.1.1	La méthode d'ablation laser (LA) ICP-MS	69
2.1.2	Stratégies de quantification par LA-ICP-MS sur matrice solide de bois..	70
2.2	Méthodologie.....	71
2.2.1	Préparation d'un standard de cellulose maison.....	71
2.2.2	Mesure de la concentration en Pb dans le standard maison de cellulose .	72
2.3	Résultats et discussion.....	73
2.3.1	Variations du signal du ^{13}C	73
2.3.2	Standard de cellulose dopée	76
2.3.3	Sélection du standard de verre NIST-SRM612	78
2.3.4	Distribution intracerne du Pb	79
2.4	Conclusion	81
2.5	Références	82
	CONCLUSION GÉNÉRALE	87
	ANNEXE A SÉRIES TEMPORELLES DES CONCENTRATIONS EN PLOMB INCLUANT LA GAMME DE VALEURS COMPRISES DANS L'INTERVALLE DE CONFIANCE	94
	ANNEXE B DISCRMINATION ISOTOPIQUE DES PÔLES DES FONDERIES BEATTIE ET HORNE PAR UNE MODÉLISATION EN 3D D'UNE DIAGRAMME PB-PB?	96
	RÉFÉRENCES	98

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
0.1 Carte localisant la région d'étude (A), les sites d'étude (Duparquet, Abitibi) et de contrôle (Baie-James) ainsi que les fonderies régionales (B). Cartographie du lac Duparquet montrant l'emplacement des vieux cèdres blancs étudiés, la fonderie Beattie, les mines Beattie (1) et Donchester (2) ainsi que l'étendue de la migration des résidus miniers (tiré de Fillion, 2009) (C).....	5
0.2 Diagramme Pb-Pb ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ VS $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) représentant les gammes de variations isotopiques des sources prédominantes d'émissions de Pb dans le nord et nord-est du Québec	9
1.1 Location map of the study area (A) and the James Bay and Duparquet sites as well as regional smelters (inset map B). Locations of the trees selected for dendrogeochemical analysis at the study site (C). Local contamination sources (i.e. Beattie smelter and mine tailings) are also reported. The tailings zone drawn were outlined by Fillion (2009) (see Brousseau <i>et al.</i> , 2014).....	61
1.2 Time series of Pb concentrations and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotope ratios in tree rings of the long-lived <i>Thuja occidentalis</i> from the two studied sites: (A) James Bay site and (B) Duparquet site in Abitibi	62
1.3 Pb isotope ratios time variations in tree rings at the 3 defined periods: A) 1850-1930 regional background period, B) 1930-1950 transition period, and C) 1950-2010 active smelter period	63

1.4	Variations of the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. the reciprocal of the Pb concentrations in tree ring samples from the Duparquet site. A) samples are discriminated according to the 3 periods we defined: regional background (1850-1930), transition period (1930-1950) and active smelter period (1950-2010). B) samples are reported as individual trees.	67
2.1	Séries temporelles de l'évolution du signal du ^{13}C au cours des sessions analytiques, mesuré dans les cernes de croissance de thuyas par LA-ICP-MS	75
2.2	Dispositif utilisé pour l'ablation laser présentant une pastille standard de cellulose en poudre (1), un standard de référence en verre (NIST-SRM612) et (3) un échantillon de bois (lamelle de bois de thuya occidental) montés sur le support de la chambre d'ablation.....	78
A.1	Séries temporelles des concentrations en Pb dans les cernes de croissance de <i>Thuja occidentalis</i> pour le site d'étude à Duparquet (A) et à la Baie-James (B).....	95
A.2	Représentation 3D d'un diagramme Pb-Pb ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ VS $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) des échantillons de cernes d'arbres (séries temporelles de 1850 à 2010) et des minéraux d'Abitibi pour les mines Beattie et Horne	97

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
1.1 Mesured lead isotope ratios and concentrations as well as isotope ratios taken from literature	65
2.1 Concentration en Pb dans un standard de cellulose dopée (10 ppm) mesurée par ablation laser (ICP-MS) et digestion acide (ICP-MS)	77

LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

Pb	Plomb
[Pb]	Concentration en plomb
Cu	Cuivre
Ni	Nickel
Fe	Fer
Zn	Zinc
Al	Aluminium
As	Arsenic
Cd	Cadmium
K	Potassium
Ca	Calcium
He	Hélium
Ar	Argon
Au	Or
Li	Lithium
U	Uranium
HCl	Acide chlorhydrique

HNO ₃	Acide nitrique
H ₂ O ₂	Peroxyde d'hydrogène
CO ₂	Dioxyde de carbone
SO ₂	Dioxyde de soufre
SO _x	Oxyde de soufre
LA	<i>Laser ablation</i> (ablation laser)
HR	<i>High resolution</i> (haute résolution)
MC	<i>Multi-collector</i> (multi-collecteur)
ICP-MS	<i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i> (spectrométrie de masse à plasma couplé par induction)
TIMS	<i>Thermal ionization mass spectrometry</i> (spectrometer de masse à ionisation thermale)
RSD	<i>Relative standard deviation</i> (écart-type relatif)
CV	Coefficient de variation
CPS	<i>Counts per second</i> (coup par seconde)
LOD	<i>Limit of detection</i> (limite de détection)
EPS	<i>Express population signal</i> (signal exprimé dans la population)

LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS

g	Gramme
mg	Milligramme
pg	Picogramme
Mt	Mégatonne (10^6 tonnes)
Moz	Million d'once
g/t	Gramme par tonne
t/day	<i>Tonne per day</i> (tonne par jour)
L	Litre
ml	Millilitre
µl	Microlitre
m	Mètre
cm	Centimètre
mm	Millimètre
µm	Micromètre

nm	Nanomètre
km	Kilomètre
km ²	Kilomètre carré
s	Seconde
h	Heure
t ⁰	Temps initial
t ^f	Temps final
ppb	Partie par billion
ppt	Partie par trillion
µg/g	Microgramme par gramme
µg/ml	Microgramme par millilitre
µg/kg	Microgramme par kilogramme
ng L ⁻¹	Nanogramme par litre (ng/L)
L/min	Litre par minute
°C	Degrés Celsius
Hz	Hertz
J/cm ²	Joule par centimètre carré
σ	Sigma

RÉSUMÉ

Les activités minières passées au lac Duparquet en Abitibi ont laissé des traces visibles de contaminants métalliques (i.e., résidus miniers abandonnés). La surveillance temporelle des accumulations des métaux dans l'environnement est essentielle pour évaluer la qualité de l'environnement afin de statuer le risque d'exposition pour la santé humaine. Aucune information historique sur les émissions de polluants n'est disponible dans le secteur de Duparquet. Dans ce contexte, de longues séries temporelles des concentrations en Pb et des rapports isotopiques correspondants ont été établies à partir des cernes de croissance de *Thuja occidentalis* afin de retracer l'historique des accumulations en Pb (teneur et sources) au lac Duparquet. Les séries dendrogéochimiques ont été comparées à celles d'un site de contrôle en Baie-James. Avant 1930, les cernes de croissance contiennent essentiellement du Pb terrigène. C'est à partir des années 1950, après une période de transition (1930-1950) qui marque le début des activités métallurgiques dans la région, que la majorité des arbres à Duparquet a enregistré une augmentation importante des concentrations en Pb couplé avec une diminution des rapports isotopiques $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. La période de 1950-2010, définie comme la période active des fonderies, révèle la contamination en Pb à Duparquet induite par les fonderies locales. La dispersion du panache de contamination en Pb semble être déterminée par la distance qui sépare les arbres de la fonderie Beattie. 7.5-20%, 5-40%, 5-9% et moins de 3% du budget total en Pb enregistré dans les cernes d'arbres proviendrait des minerais d'Abitibi pour les arbres situés à des distances de 3,6, 3,9, 7 et 9 km de la fonderie, respectivement. Enfin, bien que les activités de la fonderie Beattie aient débuté en 1937, la réponse correspondante enregistrée par les arbres n'est discernable qu'à partir des années 1950. Malgré ce décalage temporel de 13 ans, la variabilité des profils géochimiques reflète bien les émissions atmosphériques locales et régionales identifiées à partir d'archives historiques dans la région. Cette étude démontre que les thuyas occidentaux représentent donc des enregistreurs privilégiés de la contamination passée et actuelle dans les régions isolées.

Mots-clés : Plomb, émissions atmosphériques, risques environnementaux, cerne de croissance, *Thuja occidentalis*, isotopes, mine et fonderie

INTRODUCTION

0.1 Problématique

Historiquement, les fonderies canadiennes ont largement contribué aux émissions de métaux tels que le plomb (Pb), l'arsenic (As), le cuivre (Cu), le cadmium (Cd) et le zinc (Zn) (Adriano, 2005; Savard *et al.*, 2006b; Shiel *et al.*, 2010). L'exposition à long terme aux métaux occasionne des conséquences sévères pour la santé humaine et environnementale (Adriano, 2005; Järup, 2003; Nriagu, 1988; Patterson, 1980). La contamination métallique est persistante dans l'environnement (e.g., sols et sédiments) et les répercussions peuvent perdurer sur une très longue période de temps de l'ordre de milliers d'années (Kabata-Pendias, 2010). Documenter les émissions cumulées de métaux est donc essentiel pour évaluer la qualité environnementale et l'exposition humaine qui en résulte (Gavrilescu *et al.*, 2015). En Amérique du Nord, les données en continu des systèmes de surveillance des polluants atmosphériques, ayant vu le jour au tournant des années 1980-90 (Novak *et al.*, 2010; Perone *et al.*, 2018), couvrent seulement une courte période de temps. Reconstituer les accumulations de contaminants dans l'environnement par l'étude de bio-indicateurs représente une alternative au système conventionnel d'acquisition de données instrumentales. Certains bio-indicateurs tels que les cernes d'arbres permettent de retracer les conditions environnementales à la fois durant la période pré et post instrumental et ce sur un vaste territoire (Bégin *et al.*, 2010; Bindler *et al.*, 2004)

Depuis le début du 20^e siècle, l'économie de la région abitibienne est orientée vers l'industrie minière-fonderie (Telmer *et al.*, 2004). La Sous-province de l'Abitibi est un district minier d'envergure mondiale en ce qui concerne l'or (Au) et certains métaux communs comme le Cu, Zn et le fer (Fe) (Dubé *et al.*, 2007; Goldfarb *et al.*, 2005; McNicoll *et al.*, 2013). Pendant des décennies, les rejets de contaminants provenant de l'exploitation des mines (résidus miniers abandonnés) et des fonderies (émissions atmosphériques de métaux et de SO₂) ont entraîné des problèmes environnementaux (e.g., pluie acide, enrichissement en métaux lourds) dans plusieurs régions en Abitibi. À titre d'exemple, les incidences des émissions de la fonderie Horne dans l'environnement et la distribution spatio-temporelle des accumulations autour de Rouyn-Noranda ont été mises en lumières dans plusieurs travaux impliquant l'étude d'indicateurs environnementaux comme les lichens (Carignan et Gariépy, 1995), les tourbières (Dumontet *et al.*, 1990; Kettles et Bonham-Carter, 2002), les sols (Hou *et al.*, 2006), la neige (Telmer *et al.*, 2004) et les cernes d'arbres (Savard *et al.*, 2006a). Néanmoins, plusieurs petites localités plus excentrées des centres urbains et périurbains sont soumises directement et/ou indirectement aux émissions des activités minières et les effets sur l'environnement n'ont pas été, ou très peu, jusqu'à ce jour documentés. C'est notamment le cas de la région du lac Duparquet située dans la municipalité régionale de comté (MRC) d'Abitibi-Ouest à 40 km au nord-est de Rouyn-Noranda.

Le socle rocheux du secteur de Duparquet est formé d'assemblages volcaniques et sédimentaires (Cloutier et Lacroix, 1992; Cloutier *et al.*, 2016). Des failles de déformations d'orientation est-ouest, tel que la Porcupine-Destor, traversent la zone d'étude de Duparquet (Legault *et al.*, 2005). La zone de déformation de Porcupine-Destor représente l'un des metallotectes les plus important pour l'or dans la Sous-

province de l’Abitibi (Legault et *al.*, 2005). L’abondance des ressources minérales dans le secteur a donné lieu à l’exploitation minière de gisements aurifères associés à la zone de déformation Porcupine-Destor au début des années 1930. Spécifiquement, les mines Beattie-Donchester situées aux abords du lac Duparquet ont été exploitées entre les années 1933 à 1956. Les mineraux locaux (pyrite/arsenopyrite) ont été traités par la fonderie Beattie mise en fonction en 1937 jusqu’en 1956 suite à la fermeture des mines Beattie-Donchester (Bevan, 2009; Brousseau *et al.*, 2014). Historiquement, les résidus miniers avaient été abandonnés dans un bassin naturel pour empêcher leur migration (Fillion, 2009). Néanmoins, ces résidus ont migré en direction du lac Duparquet, et se sont répartis sur une grande superficie à travers la végétation et les 300 premiers mètres du lac (Figure 0.1C). Des mineraux de molybdénites importés mondialement ont subséquemment été traités sporadiquement à la Fonderie Beattie entre les années 1960 à 1980 (Mongrain, 2017; Mongrain, non publié). Aucune information historique n’est disponible sur les émissions de contaminants (espèces chimiques et charges) libérés durant la période d’activité de la fonderie Beattie (1937-1980). Cependant, les activités minières historiques ont laissé des traces visibles de contaminants métalliques (e.g., absence de végétation dans la zone de migration des résidus miniers abandonnée à l’ouest de la propriété Beattie). À notre connaissance, seuls les travaux de Bondu *et al.*, (2017) ont abordé l’impact des vestiges de l’exploitation minière en questionnant la contribution des résidus miniers en lien avec la contamination de l’eau souterraine à l’arsenic. La pertinence d’examiner les accumulations de métaux à Duparquet est d’autant plus importante depuis l’annonce du projet «Duparquet» par les corporations minières Osisko et Clifton Star Ressources Inc. (Brousseau *et al.*, 2014). Le projet «Duparquet» implique la réouverture de l’exploitation minière aurifère des propriétés Beattie, Donchester, Central Duparquet et Dumico dans le secteur de Duparquet.

Il importe donc de reconstituer les accumulations de contaminants au lac Duparquet afin de pouvoir évaluer les risques environnementaux et de santé publique. Les sources possibles d'émissions de métaux peuvent provenir des résidus miniers abandonnés et des activités de la fonderie Beattie. D'autre part, ces émissions peuvent aussi être issues des activités des fonderies régionales situées à Rouyn-Noranda, à Timmins et à Sudbury (Figure 0.1B). Le présent mémoire s'intéresse à vérifier le potentiel des cernes de croissance de *Thuja occidentalis* longévifs en tant qu'archives naturelles pour suivre l'évolution temporelle des perturbations environnementales ayant eu lieu au lac Duparquet en Abitibi-Ouest. Pour ce faire, de longues séries chronologiques (1850-2014) des concentrations en plomb (Pb) et des rapports isotopiques correspondants ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) mesurés dans les cernes de croissance de *Thuja occidentalis* seront produites. Les séries dendrogéochimiques permettront de discriminer et d'identifier les sources majoritaires de Pb assimilé par les arbres dans le temps et d'évaluer la contribution respective de ces sources. Les conditions préindustrielles du milieu pourront ainsi être caractérisées (teneur et sources en Pb) et comparées à la période industrielle post-1930. Le patron spatial des émissions de Pb sera également vérifié en comparant les profils dendrogéochimiques des arbres situés à des distances différentes de la fonderie Beattie (Figure 0.1C). Une population de *Thuja occidentalis* mature a aussi été échantillonnée à la Baie-James sur un site de contrôle, présumé non-exposé aux émissions provenant de sources locales, et situé à plus de 150 km au nord de Duparquet (Figure 0.1B).

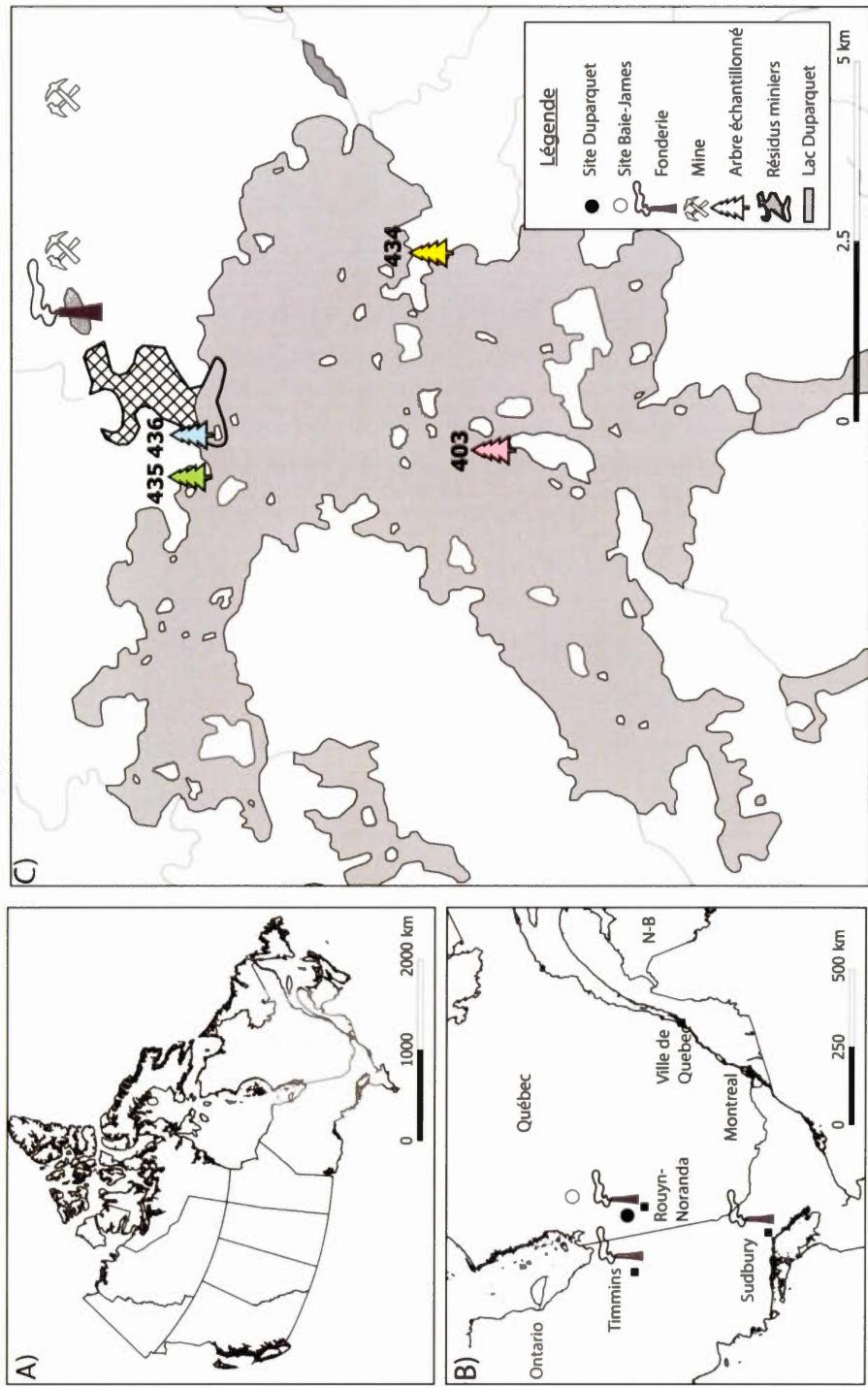


Figure 0.1 Carte localisant la région d'étude (A), les sites d'étude (Duparquet, Abitibi) et de contrôle (Baie-James) ainsi que les fonderies régionales (B). Cartographie du lac Duparquet montrant l'emplacement des vieux cèdres blancs étudiés, la fonderie Beattie, les mines Beattie (1) et Donchester (2) ainsi que l'étendue de la migration des résidus miniers (tiré de Fillion, 2009) (C).

0.2 État des connaissances

0.2.1 Isotopes du plomb dans les études environnementales

La contamination au Pb a été très médiatisée en raison de l'accumulation généralisée de cet élément dans l'environnement par les multiples sources d'émissions passées et actuelles (Pacyna *et al.*, 1995). L'ubiquité du Pb dans l'environnement résulte principalement des apports atmosphériques diffus notamment par l'utilisation répandue d'additifs avec alkyles de Pb dans l'essence (Sturges et Barrie, 1989; Véron *et al.*, 1993). Au Canada, l'ajout d'alkyles de Pb dans l'essence a été commercialisé au début des années 1930 (Gallon *et al.*, 2005). Entre les années 1960-1980, l'essence plombée est progressivement devenue la plus importante source de contamination en Pb à l'échelle mondiale (Nriagu, 1990), atteignant des seuils critiques d'accumulation dans l'environnement pour l'intégrité des écosystèmes (cycle biogéochimique affecté) et la santé publique (Adriano, 2005; Nriagu, 1988, 1989; Patterson, 1980, 1983). Suite au retrait progressif du plomb dans l'essence, à partir des années 1980 au Canada (Pacyna *et al.*, 1995), l'apport relatif des émissions de Pb issues d'autres sources industrielles (e.g., mines, fonderies, combustion de charbon, incinérateurs de déchets; Adriano, 2005) a considérablement augmenté (Bollhöfer et Rosman, 2001; Nriagu et Pacyna, 1988; Véron *et al.*, 1999).

Mentionnons également que la dispersion du Pb dans l'environnement par voie atmosphérique peut atteindre des centaines à des milliers de kilomètres selon la taille des particules, la trajectoire et la vitesse des masses d'air ainsi que le temps de résidences de ces particules dans l'atmosphère (quelques jours) (Gobeil *et al.*, 2013; Sturges et Barrie, 1987, 1989). Ainsi, la combinaison des sources multiples diffuses et la reconnaissance d'un transport à longue distance (e.g., Rosman *et al.*, 1993, 1994; Boutron *et al.*, 1991) génèrent une préoccupation de la contamination en Pb à

l'échelle globale (Patterson et Settle, 1987; Sturges et Barrie, 1989; Véron *et al.*, 1994). Une teneur de fond en plomb supérieure à la contribution naturelle est mesurée dans la plupart des compartiments environnementaux (i.e., sols, sédiments) incluant les régions éloignées des sources ponctuelles importantes (Aberg *et al.*, 1999; Bindler *et al.*, 2011).

L'analyse du Pb sur la base des concentrations et des rapports isotopiques dans des matrices environnementales telles que les aérosols, sols, sédiments, tourbières, carottes de glaces, neiges, lichens, cernes de croissance d'arbres est extensivement documentée dans les études environnementales (Komárek *et al.*, 2008). Depuis le début des années 1990, l'approche isotopique appliquée aux études environnementales a permis de discriminer et d'identifier les sources majoritaires d'émissions en Pb, notamment en Amérique du Nord (e.g., Bollhöfer et Rosman, 2001; Graney *et al.*, 1995; Rosman *et al.*, 1994; Sturges et Barrie, 1987, 1989; Véron *et al.*, 1992, 1993). Spécifiquement, les gammes de variations isotopiques des sources prédominantes d'émissions en Pb au nord et nord-est du Québec sont illustrées à la figure 0.2.

Le Pb est un excellent traceur géochimique, car sa signature isotopique n'est pas affectée par les processus biologiques ou physico-chimiques (e.g., affinage de métaux ou autres processus industriels; Ault *et al.*, 1970; Sangster *et al.*, 2000; Shiel *et al.*, 2010). La signature isotopique d'une source dépend du contexte géologique et de l'âge de la minéralisation en Pb (Bird *et al.*, 2011). Le Pb déposé dans l'environnement préserve la composition isotopique du minerai d'origine (Ault *et al.*, 1970; Chow et Earl, 1972; Semlali *et al.*, 2000), simplifiant ainsi le traçage et la discrimination de sources pour autant que la signature isotopique de chacune d'entre elles soit connue (Komárek *et al.*, 2008) et qu'elle soit différente aux précisions

analytiques des instruments de mesure. La signature isotopique du Pb d'un échantillon environnemental peut intégrer plusieurs sources; il sera alors possible de déconvoluer celles-ci si les pôles de mélanges sont connus (concentration et signature isotopique).

Les isotopes stables du Pb mesurés pour le traçage de sources sont le ^{204}Pb (1.4%), ^{206}Pb (24.1%), ^{207}Pb (22.1%), ^{208}Pb (52.4%). Les isotopes ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb sont en partie radiogéniques parce qu'ils sont respectivement issus de la désintégration radioactive de ^{238}U , ^{235}U et du ^{232}Th (Ault *et al.*, 1970; Hoefs et Hoefs, 2009; Rabinowitz et Wetherill, 1972). Seul l'isotope ^{204}Pb ne comporte pas de fraction radiogénique comme il ne possède pas de précurseurs radioactifs. L'abondance de cet isotope est absolue et demeurée constante au cours du temps (Hoef, 2009). Les rapports isotopiques sont couramment exprimés avec les 3 isotopes les plus abondants (^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb) et présentés dans des diagrammes binaires Pb-Pb (e.g., $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ou $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) afin d'identifier et de différencier les sources de Pb intégrées par les échantillons environnementaux (Bird *et al.*, 2011; Ellam, 2010; Reimann *et al.*, 2012). Le rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ est notamment le plus utilisé en sciences environnementales (Komárek *et al.*, 2008; Sangster *et al.*, 2000). L'isotope ^{204}Pb est peu rapporté dans les études environnementales, car son analyse requiert une haute précision analytique (instrument de type multi-collecteur (MC) ICP-MS, TIMS) en raison de sa faible abondance (qui représente à peu près 1% d'un échantillon; Sangster *et al.*, 2000). La méthode instrumentale exige aussi une correction isobarique associée au ^{204}Hg (Ellam, 2010; Reimann *et al.*, 2012; White *et al.*, 2000). Ainsi, les travaux impliquant un instrument à faible résolution de type quadripôle (Q) ICP-MS, souvent employé dans les études environnementales, n'exprime généralement pas les valeurs du ^{204}Pb (Ellam, 2010; Monna *et al.*, 1997).

Néanmoins, certaines études (Ellam, 2010; Sangster et al., 2000) ont démontré la valeur ajoutée de mesurer les 4 isotopes du Pb permettant d'augmenter le niveau de précision et d'accroître le potentiel de discrimination des sources de Pb notamment lorsque les échantillons intègrent plus de deux sources. Par exemple, certaines sources ayant des signatures isotopiques similaires peuvent être confondues lorsqu'elles sont uniquement caractérisées par les 3 isotopes les plus abondants (Sangster et al., 2000).

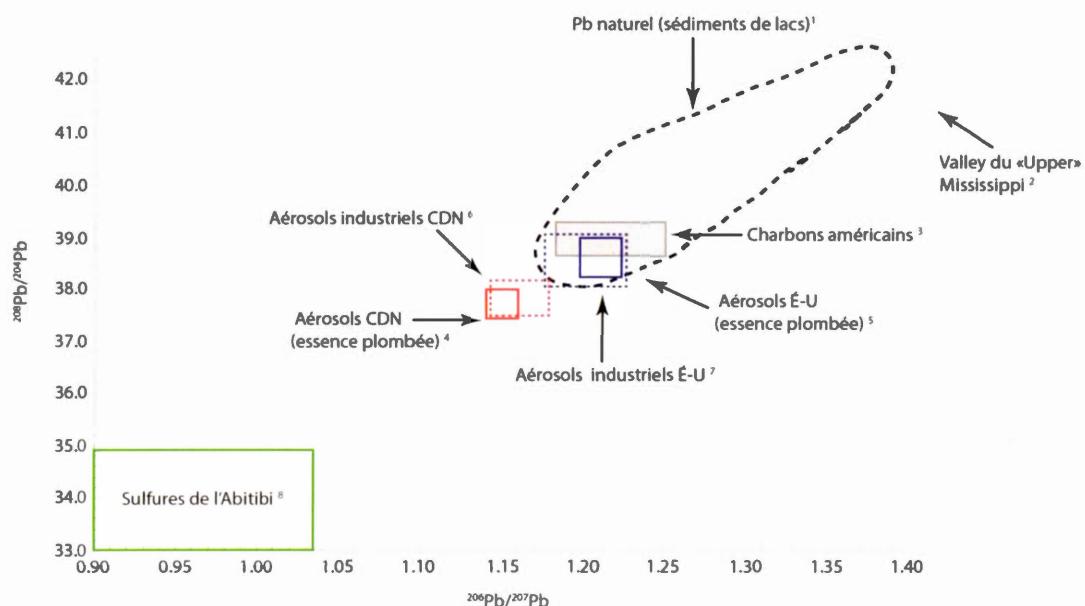


Figure 0.2 Diagramme Pb-Pb ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ VS $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) représentant les gammes de variations isotopiques des sources prédominantes d'émissions de Pb dans le nord et nord-est du Québec. Les rapports isotopiques en Pb des (1) sédiments préindustriels (Lacs oligotrophes, Carignan et Gariepy, 1995; Gallon et al., 2005, 2006; Gobeil et al., 2013; Graney et al., 1995), (2) minéraux de la Vallée du «Upper» Missouri, Missouri (Gobeil et al., 2013; Sangster et al., 2000), (3) minéraux de

charbons américains (Chow et Earl, 1972), (4) aérosols canadiens (CDN) et (5) américains (É-U) qui intègre un signal d'essence plombée (Carignan et Gariépy, 1995; Carignan *et al.*, 2002; Sturges et Barrie, 1987, voir Graney *et al.*, 1995), (6) aérosols industriels canadiens et (7) américains (i.e., après le retrait des additifs plombés dans l'essence) (Bollhöfer et Rosman, 2001) et (8) minéraux des sulfures de l'Abitibi (Deloule *et al.*, 1989; Franklin *et al.*, 1983) sont illustrés dans la présente figure.

0.2.2 Principes et application de la dendrogéochimie

L'arbre est un bioindicateur qui offre des caractéristiques uniques pour faire des reconstitutions spatio-temporelles des perturbations environnementales. Les arbres peuvent fournir un enregistrement annuel, voire saisonnier grâce à leurs cernes de croissance (Danek *et al.*, 2015). Les arbres occupent une répartition géographique étendue (Bellis *et al.*, 2004; Bindler *et al.*, 2004) et peuvent couvrir un intervalle temporel d'enregistrement allant de plusieurs dizaines à plusieurs centaines d'années selon la durée de vie des spécimens (Bégin *et al.*, 2010). Certaines populations d'arbres vivant dans des contextes écologiques très particuliers peuvent atteindre une longévité multiséculaire telle que la population de *Thuja occidentalis L.* au lac Duparquet qui sera à l'étude dans le présent mémoire. Cette population a déjà fait l'objet de plusieurs travaux portant sur le contexte écologique, les relations entre le climat et la croissance radiale (e.g., Archambault et Bergeron, 1992; Denneler *et al.*, 2008, 2010; Girardin *et al.*, 2004; Matthes-Sears *et al.*, 1995) ainsi que dernièrement sur la réponse à l'augmentation de la concentration de CO₂ atmosphérique (Giguère-Croteau *et al.*, 2019). Produire de longues séries temporelles, via l'étude d'arbres à grande longévité (ex. supérieure à 200 ans), permet de retracer les conditions préindustrielles associées essentiellement à l'apport naturel de Pb libéré dans le

milieu. L'établissement de la composante naturelle du milieu par l'étude combinée des concentrations et rapports isotopiques du Pb (Reimann et Caritat, 2000) permet de différencier la contribution anthropique durant la période postindustrielle (Bégin *et al.*, 2010).

L'analyse isotopique du Pb dans les cernes de croissance d'arbres est très répandue dans le champ d'application de la dendrogéochimie afin de dresser la chronologie des sources de Pb assimilées par l'arbre tout au long de sa vie. La dendrogéochimie combine l'analyse géochimique reliée à la concentration élémentaire (trace/mineure/majeure) et les caractéristiques isotopiques des cernes de croissance précisément datés (dendrochronologie) (Bégin *et al.*, 2010). Plusieurs études dendrogéochimiques ont été appliquées à un large éventail de problématiques environnementales depuis le début des années 1970 (Watmough, 1997) sur la base du postulat suivant : la composition géochimique d'un cerne de croissance reflète en partie les conditions géochimiques du milieu (air/sol) au moment de sa formation (Amato, 1988).

Les métaux émis dans l'environnement par dépôts atmosphériques sont soit intégrés directement aux horizons ou ils sont accumulés sur les surfaces aériennes de l'arbre et retombent au sol à la suite de précipitations (e.g., Cutter et Guyette, 1993; Lepp, 1975; Robitaille, 1981; Schreck *et al.*, 2012; Watmough, 1999). Les métaux accumulés dans les cernes de croissance proviennent essentiellement de l'assimilation passive d'éléments non essentiels tels que le Pb via le système racinaire de l'arbre (e.g., Kabata-Pendias, 2004; Lepp, 1975; Padilla et Anderson, 2002; Watmough, 1997, 1999). Les métaux accumulés dans un cerne de croissance reflète théoriquement le moment où ils ont été libérés dans l'environnement et incorporés par l'arbre. Dès lors, il est possible d'estimer le changement chronologique des

conditions géochimiques du sol à partir de l'analyse des éléments dans les cernes de croissance.

Plusieurs études dendrogéochimiques menées dans différents contextes de pollution au Pb (ex : source ponctuelle ou diffuse) ont permis de décrire les tendances temporelles associées aux changements environnementaux et de dater les événements de pollution (e.g., Aberg *et al.*, 1999; Dinis *et al.*, 2016; Doucet *et al.*, 2012; Mihaljević *et al.*, 2008; Novak *et al.*, 2010; Perone *et al.*, 2018; Savard *et al.*, 2006a; Saint-Laurent *et al.*, 2011; Tommasini *et al.*, 2000). Néanmoins, la portée de l'approche dendrogéochimique est critiquée dans la littérature (Donnelly *et al.*, 1990; Hagemeyer, J, 1993; Nabais *et al.*, 1999). Certains travaux ont démontré des discordances entre les séries temporelles des [Pb] et/ou rapports isotopiques en lien avec l'historique des émissions, dressé à partir de données instrumentales ou bien avec d'autres systèmes d'archives (e.g., Ault *et al.*, 1970; Bindler *et al.*, 2004; Garbe-Schönberg *et al.*, 1997; Hagemeyer, Jürgen et Schäfer, 1995; Hagemeyer, Jürgen et Weinand, 1996; Hagemeyer, Jürgen et Hübner, 1999; Novak *et al.*, 2010; Patrick et Farmer, 2006).

Les arbres interagissent de façon dynamique avec les composantes de l'environnement : atmosphère, hydroosphère et géosphère (Bégin *et al.*, 2010). Ainsi, Smith et Shortle (1996) ont souligné que les arbres ne peuvent pas être considérés comme des témoins passifs des changements environnementaux. Plusieurs facteurs internes liés à la physiologie et à la biologie de l'arbre couplées à des facteurs externes associés aux conditions climatiques et aux caractéristiques chimiques, physiques et biologiques du sol vont influencer la composition géochimique des cernes de croissance (e.g., Bégin *et al.*, 2010; Cutter et Guyette, 1993; Dinis *et al.*, 2016; Kataba-Pendias, 2004; Lepp, 1975; McLaughlin *et al.*, 2002). De même, la

voie d'assimilation des éléments par les racines, les feuilles, ou l'écorce va conditionner les caractéristiques chimiques (concentrations et rapports isotopiques selon le réservoir) des cernes de croissance (Lageard *et al.*, 2008; Padilla et Anderson, 2002). Les métaux de sources atmosphériques peuvent être directement assimilés par les feuilles et l'écorce (réservoir atmosphérique) et indirectement par les racines (mélange des réservoirs atmosphérique et terrigène) suite à leurs incorporations aux horizons de sol (Bégin *et al.*, 2010; Bellis *et al.*, 2002). Or, ces différents facteurs peuvent biaiser la relation entre les conditions géochimiques ambiantes (air et sol) et les enregistrements dans les cernes de croissance. Ces limites viennent complexifier l'interprétation des profils dendrogéochimiques. Bien que certains auteurs aient avancé le besoin de mieux comprendre les mécanismes liés à l'incorporation, le transport et la fixation d'éléments chimiques dans le bois (e.g., Lepp, 1975; Nabais *et al.*, 1999), il persiste toujours une méconnaissance des certains phénomènes impliqués (Bégin *et al.*, 2010; Watmough, 1999).

Certains chercheurs ont récemment suggéré que les sites exposés à une pollution métallique importante sont des contextes favorables à la réussite des études dendrogéochimiques (Bellis *et al.*, 2002; Bindler *et al.*, 2004; Mihaljević *et al.*, 2008, 2011; Patrick et Farmer, 2006; 2010; Watmough, 1999; Zuna *et al.*, 2011). Plusieurs travaux ont d'ailleurs été menés sur des sites situés à proximité d'une fonderie (e.g., Anderson *et al.*, 2000; Aznar *et al.*, 2008; Baes et McLaughlin, 1984; Guyette *et al.*, 1991; Lageard *et al.*, 2008; Mihaljević *et al.*, 2008, 2011; Patrick et Farmer, 2006; Prapaipong *et al.*, 2008; Prohaska, 1998; Savard *et al.*, 2006a; Symeonides, 1979; Vaněk *et al.*, 2011; Watmough, 1999; Watmough et Hutchinson, 1996). Ainsi, l'utilisation de l'approche dendrogéochimique permet d'envisager la reconstitution temporelle des sources d'émissions métalliques ponctuelles liées aux opérations minières.

0.2.3 Facteurs internes

Les facteurs internes pouvant modifier la composition géochimique des cernes de croissance sont associés aux mécanismes physiologiques suivants : la capacité de liaison des cations dans la tige (Momoshima et Bondietti, 1990), le taux de croissance radial (Ferretti *et al.*, 1993; Nabais *et al.*, 1999), la transformation de l'aubier en duramen (duraminisation) ainsi que la translocation radiale (Prohaska *et al.*, 1998). Certains éléments ne sont pas immobilisés dans le cerne en formation (ou déjà formé) et vont migrer latéralement entre les cernes de croissance. Cette translocation radiale est le principal facteur qui limite l'approche dendrogéochimique (Cutter et Guyette, 1993; Watmough, 1997). La mobilité radiale des éléments entre les cernes de croissance, peut s'effectuer dans les deux directions : vers des cernes plus anciens ou récents (Donnelly *et al.*, 1990; Watmough, 1997) et masque la réelle période d'assimilation et brouille l'interprétation des profils temporels établis par dendrochronologie.

La translocation radiale est généralement influencée par les caractéristiques du xylème (pH de la sève, perméabilité des vaisseaux, taux d'humidité, nombre de cernes de croissance au niveau de l'aubier) ainsi que par les différences physiologiques entre l'aubier et le duramen (Cutter et Guyette, 1993; Nabais *et al.*, 1999; Watmough, 1997). La translocation radiale des éléments semble être restreinte à l'aubier, la partie active de l'arbre. Or, les espèces ayant un duramen bien défini et dont l'aubier contient un nombre restreint de cernes de croissance sont priorisées afin de restreindre le biais potentiel associé à la mobilité dans l'aubier actif et estimer avec une meilleure précision le moment où un élément est incorporé et fixé dans le bois (Cutter et Guyette, 1993).

L'influence d'un phénomène de mobilité radiale sur les profils de distribution des éléments dans les cernes de croissance est typiquement identifiable. En étudiant la mobilité de plusieurs éléments dans le xylème sur différentes espèces d'arbres, les travaux d' Okada (1993) ont d'ailleurs permis de catégoriser trois profils communs de translocation radiale : (1) la concentration des éléments augmente à partir de la frontière duramen-aubier jusqu'à l'écorce, (2) la concentration des éléments diminue de la moelle vers l'écorce et (3) la concentration des éléments est homogène et atteint un maximum à la frontière duramen-aubier. Plusieurs travaux démontrent que le potentiel de mobilité semble être influencé par le type d'élément (fonction de l'élément essentiel/non-essentiel et sa forme chimique; Nabais et al., 1999) ainsi que selon l'essence d'arbre (Cutter et Guyette, 1993; Watmough, 1997). Le potentiel de mobilité radiale du Pb est considéré comme étant faible, particulièrement chez les conifères. C'est pourquoi, le Pb est fréquemment employé comme indicateur de pollution dans les travaux dendrogéochimiques (Cutter et Guyette, 1993). Par ailleurs, le *Thuja occidentalis L.* est une espèce arborescente recommandée pour les études dendrogéochimiques notamment en raison de ses critères anatomiques reposant sur une faible perméabilité hydraulique ainsi qu'un bas taux d'humidité dans le duramen, suggérant que la diffusion des éléments dissous à l'intérieur du xylème peut être lente (Cutter et Guyette, 1993).

0.2.4 Facteurs externes

Les conditions climatiques, les apports atmosphériques ainsi que les caractéristiques physiques, géochimiques et biologiques du sol sont les principaux facteurs qui vont conditionner la mobilité et la biodisponibilité des éléments (Cutter et Guyette, 1993; Kabata-Pendias, 2004). Les variables du sol ayant le plus d'influence sur la mobilité et la biodisponibilité des métaux regroupent : le pH, le potentiel redox, la texture, la

quantité et qualité de la matière organique, la composition minérale, la température et le régime hydrique (Kataba-Pendias, 2004; Magrisso *et al.*, 2009). Certaines recherches ont démontré que les conditions pédologiques et écologiques locales peuvent entraîner des variations dans la concentration des éléments métalliques assimilés entre les différents spécimens d'arbre localisés sur un même site (Watmough, 1997). Ces variations peuvent aussi s'expliquer par des facteurs internes liés à l'âge et la physiologie de l'arbre (Bégin *et al.*, 2010).

Des recherches ont aussi démontré que la mobilité du Pb dans le sol était principalement influencée par le pH ainsi que par la teneur en matière organique (Kataba-Pendias, 2010). Le Pb d'origine anthropique est généralement accumulé à la surface du sol principalement en raison de sa sorption avec la matière organique (Kataba-Pendias, 2010). Sur la base de travaux dendrogéochimiques, Guyette *et al* (1991) ainsi que Tomlinson (1983) ont démontré que l'accumulation du Pb dans les cernes de croissance augmentait seulement sur des sites dont le pH était respectivement inférieur à 4.6 et 5.0. L'évolution des sols vers des conditions acidifiantes est généralement induite sur des sites exposés à des émissions de métaux et d'oxydes de soufres (SO_x) émanant de sources ponctuelles comme les fonderies (e.g., Bondietti *et al.*, 1990; Hutchinson *et al.*, 1998; Savard *et al.*, 2006b).

Pour leur part, les variables climatiques contrôlent le budget (teneur et signature isotopique) en Pb assimilé par les arbres notamment par le taux d'assimilation, principalement modulé par le fonctionnement des stomates (évapotranspiration), ainsi que par l'assimilation racinaire visée à différentes profondeurs du sol (Dinis *et al.*, 2016). L'assimilation préférentielle du Pb dans les différents horizons de sol est régie par plusieurs facteurs, dont le régime hydrique du sol et les conditions atmosphériques (température et humidité) (Savard *et al.*, 2006a). Généralement, dans

des conditions de sécheresse, les racines plus profondes seront visées pour la demande en eau et en nutriments et subséquemment le Pb incorporé par l'arbre sera dominé par un type d'origine terrigène (géogénique) en assumant un faible potentiel de migration verticale du Pb de la surface vers le bas. À l'inverse, lorsque le sol est humide, une assimilation préférentielle par les racines de l'arbre est observée dans les horizons superficiels où le Pb incorporé provient essentiellement d'apports atmosphériques (Bindler *et al.*, 2004; Dinis *et al.*, 2016; Savard *et al.*, 2006a).

Par conséquent, les arbres incorporent un mélange de Pb qui intègre des sources anthropogéniques et naturelles via l'assimilation racinaire. De plus, la proportion de ces différentes sources assimilées via le système racinaire de l'arbre est sujette à varier selon le régime hydrique du sol. D'autre part, le budget en Pb incorporé par l'arbre est aussi influencé par le type de système racinaire développé; latéral ou vertical suivant les caractéristiques pédologiques locales du site. Les populations d'arbres vivant sur un sol mince dont le système racinaire s'est développé latéralement sont à privilégier pour les suivis temporels du changement des conditions atmosphériques (Bégin *et al.*, 2010; Cutter et Guyette, 1993).

En somme, le changement des conditions pédogéochimiques est gouverné par plusieurs facteurs. L'évolution séquentielle des sols couplée avec le phénomène de translocation radiale peuvent induire un phénomène de délai temporel entre la réponse observée dans les cernes de croissance et le moment où l'élément a été émis dans l'environnement de l'arbre (Bégin *et al.*, 2010; Savard *et al.*, 2006a). Bien que certaines études aient démontré un délai d'enregistrement dans les cernes de croissance d'une quinzaine d'années (Aznar *et al.*, 2008; Savard *et al.*, 2006a), le phénomène n'a pas altéré le potentiel d'archive des arbres pour documenter les tendances d'émissions de polluants (Bégin *et al.*, 2010; Savard *et al.*, 2006a). Par

ailleurs, étant donné que la composition géochimique des cernes de croissance est influencée par plusieurs facteurs internes et externes, il importe de sélectionner stratégiquement les paramètres de recherches (choix des élément(s), des espèce(s) et du contexte écologique) pour optimiser la réussite de l'approche dendrogéochimique (Bégin *et al.*, 2010; Cutter et Guyette, 1993; Watmough, 1999).

0.3 Objectifs de l'étude

Le présent mémoire est divisé en deux chapitres. Le chapitre I présente l'étude principale du mémoire, rédigé en anglais sous forme d'article scientifique. L'objectif central de ce chapitre est de vérifier le potentiel du *Thuja occidentalis L.* en tant qu'archive pour reconstituer les émissions de Pb (sources et teneur) à Duparquet. Nous émettons l'hypothèse que les vieux cèdres blancs localisés sur différentes îles et péninsules du lac Duparquet à proximité des sources d'émissions (résidus miniers et fonderie Beattie; Figure 0.1C) constituent des enregistreurs privilégiés de la pollution minière locale. Les différentes sources (naturels/anthropiques) de Pb accumulées dans l'environnement local pourront être identifiées. Les signatures isotopiques spécifiques des sources historiques prédominantes de Pb sont connues et les gammes de valeurs isotopiques des sources diffèrent suffisamment pour que celles-ci soient différencierées (Figure 0.2). Ces sources industrielles potentielles incluent : les sulfures d'Abitibi provenant des mines et fonderies (Horne/Beattie/Timmins/Sudbury), la combustion des charbons du nord-est américain et de l'essence plombée canadienne (CDN) et américaine (E-U).

Les objectifs spécifiques du chapitre I sont les suivants :

- (i) Distinguer le bruit de fond régional de la pollution industrielle sur la base des concentrations en Pb et des rapports isotopiques correspondants
- (ii) Discriminer et identifier les sources majoritaires de Pb assimilé par les arbres et étudier l'évolution temporelle de leurs contributions entre 1850 et 2010
- (iii) Déterminer le potentiel du *Thuja occidentalis L.* en tant qu'archive historique de la contamination par le Pb

Le chapitre II dresse les différentes stratégies de calibration testées empiriquement pour faire des analyses quantitatives des éléments dans les cernes de croissance d'arbre par technique d'ablation laser (LA)-ICP-MS. L'objectif de ce chapitre est de sélectionner la stratégie de calibration la plus appropriée pour mesurer le Pb dans les cernes de croissance de *Thuja occidentalis* par LA-ICP-MS. La revue de littérature sur les méthodes de calibrations couramment employées pour les analyses élémentaires par LA-ICP-MS sur une matrice de bois sera exposée. Les résultats associés à ce développement méthodologique seront présentés et discutés. En clôture, la sélection d'une méthode d'analyse semi-quantitative sera justifiée, et accompagnée de recommandations relatives à l'application de la méthode pour les analyses dendrogéochimiques élémentaires.

0.4 Méthodologie

Tous les détails de la méthodologie sont inclus dans la section 1.2 et 1.3 du chapitre I et dans la section 2.2 du chapitre II

CHAPITRE I

LEAD CONCENTRATIONS AND ISOTOPE RATIOS IN LONG-LIVED THUJA OCCIDENTALIS L. TREE RINGS REVEAL HISTORICAL MINING AND SMELTING ACTIVITIES IN WESTERN QUEBEC, CANADA

Julie Arreau^{1,2,3}, David Widory^{1,2,3}, Étienne Boucher^{1,2} and André Poirier^{1,2}

¹UQAM, Université du Québec à Montréal

²GEOTOP, Université du Québec à Montréal

³Groupe de recherche en toxicologie de l'environnement (TOXEN), Université du Québec à Montréal

1.1 Abstract

Past mining activities at Duparquet in Western Quebec (Canada) have significantly affected the local environment and left behind significant amounts of metals. Monitoring this contamination is essential to infer its past and present impacts on environmental quality and to evaluate the resulting human exposure. In that context, we measured long time series of Pb concentrations and their corresponding isotope ratios in long-lived *Thuja occidentalis* growing at Duparquet Lake in order to evaluate potential time variations of the Pb environmental contamination as well as to identify the responsible source(s). Results show that before 1930 Pb at Duparquet is mostly terrigenous. After a transition period (1930-1950) where the impact of the smelting activities becomes isotopically detectable, Pb concentrations rapidly increased, defining the active smelter period (1950-2010). At that time, a decrease in the measured $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios identifies the smelting of Abitibi ores as the source of contamination. An isotope mass balance model evaluates at 7.5-20%, 5-40%, 5-9% and less than 3% the Pb contributions from local smelters at distances of 3.6, 3.9, 7 and 9 km, respectively. The dispersion of the Pb contamination plume is possibly driven by the distance from the Beattie smelter. We also estimated a delay of at least 13 years between atmospheric emissions from the Beattie smelting activities and the time they are recorded by tree rings. Ultimately, this study demonstrates that *Thuja occidentalis* tree rings series provide reliable archives of past and present Pb atmospheric contamination.

Keywords: Lead, Air contamination, Tree rings, *Thuja occidentalis*, Isotopes, Mining, Smelter

1.2 Introduction

Base metal smelters are important point sources of atmospheric metal (e.g. Pb, As, Cu, Cd, Zn) emissions (Savard *et al.*, 2006b). There are cumulative evidences of the adverse impacts of metal pollution on environmental and human health (Adriano, 2005; Järup, 2003; Nriagu, 1988; Patterson, 1980). In North America, stations monitoring atmospheric contaminants, whether in gases or in aerosols have been installed since the 1980-90s (Novak *et al.*, 2010; Perone *et al.*, 2018). Moreover, these monitoring stations are sparsely distributed through space and often restricted to urban centers or rural areas impacted by point sources (Doucet *et al.*, 2012), leaving smelter activities, usually located in rather remote locations, mostly uninvestigated. Monitoring metal accumulations over time is essential, especially when time series are short or unavailable, to infer past and present contamination in order to ultimately assess the risk on ecological and human health.

Historical records of metal deposition can be reconstructed from natural archives such as snow and ice cores (e.g., Boutron *et al.*, 1991; Rosman *et al.*, 1993, 1994), peat bogs (e.g., Shotyk *et al.*, 1996; Zuna *et al.*, 2011) or sediments (e.g., Gallon *et al.*, 2005, 2006; Gobeil *et al.*, 1995, 2013; Graney *et al.*, 1995; Monna *et al.*, 2000). Biomonitoring using mosses (e.g. Farmer *et al.*, 2002), lichens (e.g. Carignan et Gariepy, 1995), needles (e.g. Farmer *et al.*, 2000), tree rings (e.g. Butaka et Kyser, 2008) or tree bark (e.g. Bellis *et al.*, 2001, 2004; Pöykiö *et al.*, 2005) have already been widely employed to characterize contamination events in different environmental settings (e.g. Patrick et Farmer, 2006). Tree rings are particularly attractive because they are geographically ubiquitous (e.g. Bindler *et al.*, 2004; Mihaljevik *et al.*, 2008), long-lived and annually-resolved (Danek *et al.*, 2015)

Dendrogeochemistry allows to construct precisely-dated time series of elemental compositions in tree rings that can be used to infer the timing and magnitude of past contamination events (Perone *et al.*, 2018; Smith *et al.*, 2008). To this avail, dendrogeochemical analysis postulates that elemental concentrations and their corresponding isotope ratios are partly controlled by inputs from both the soil and the surrounding air at the time of the ring formation (Amato, 1988). In fact, airborne dust released into the environment may directly fallout on soils or can be deposited on aerial plant surfaces (foliage/bark) and leached into the soil by precipitations (Cutter et Guyette, 1993; Lepp, 1975; Robitaille, 1981). The main intake pathway for non-essential element, such as Pb, is passive assimilation by roots (Lepp, 1975; Padilla et Anderson, 2002; Watmough, 1997). Other assimilation pathways include direct foliar and bark uptake (e.g., Lepp, 1975; Lin *et al.*, 1995; Robitaille, 1981; Watmough et Hutchinson, 2003). But they are considered marginal compared to root uptake (Watmough, 1997).

Lead (Pb) is extensively used in dendrogeochemical studies because of its known adverse effect on human health (Nriagu, 1988; Patterson, 1980) and its low mobility in the tree xylem (Cutter et Guyette, 1993). Pb dispersion in the environment originates from various past and present emission sources (Pacyna *et al.*, 1995; Patterson et Settle, 1987) including leaded-gasoline and coal combustion, smelter, battery plants, waste incineration (Adriano, 2005). Many studies have already successfully reconstructed historical Pb contamination from numerous point sources (e.g., Aznar *et al.*, 2008; Ekland *et al.*, 1995; Lageard *et al.*, 2008; Mihaljević *et al.* 2008; Prapaipong *et al.*, 2008; Savard *et al.*, 2006a; Tommasini *et al.*, 2000) or diffuse sources (e.g., Doucet *et al.*, 2012). While studies have demonstrated that the chemical composition of tree rings and historical Pb deposition are highly correlated, other have highlighted inconsistencies between tree rings profiles and other sources

of historical data (e.g., Hagemeyer et Schäfer, 1995; Mihaljević *et al.* 2011; Nabais *et al.*, 1999; Patrick et Farmer, 2006; Watmough, 1999; Witte *et al.*, 2004). Whether the geochemical composition of tree rings is a reliable proxy to document historical contamination remains debated (e.g. Bindler *et al.*, 2004; Nabais *et al.*, 1999).

Concentrations of non-essential metals in tree rings may be controlled by a combination of factors that include: (1) tree biology and physiology (Cutter et Guyette, 1993; Lepp, 1975; Smith et Shortle, 1996), (2) uptake pathways in root-leave-bark (Lageard *et al.*, 2008; Padilla et Anderson, 2002), (3) climate conditions (Dinis *et al.*, 2016) and (4) metal ion mobility and bioavailability in soils (Kabata-Pendias, 2004; Padilla et Anderson, 2002; Saint-Laurent *et al.*, 2011). Among these, radial translocation in stem impedes the analysis of Pb profiles in tree rings (e.g., Speer, 2010; Watmough, 1997). This process appears to be controlled by both the wood anatomical structure and the physiological function of elements (Cutter et Guyette, 1993; Okada *et al.*, 1993; Watmough, 1997). This difficulty can be circumvented by the appropriate selection of the sampling site, of the sampling methods, of the trees species and of the type of elements studied (Bégin *et al.*, 2010; Cutter et Guyette, 1993; Lageard *et al.*, 2008; Watmough, 1997).

Pb has already widely proved to be a geochemical tracer in environmental matrices to identify and discriminate various sources, both natural and anthropogenic, at a local, regional (including North America) and global scales (e.g. Bindler *et al.*, 2011; Bollhöfer et Rosman, 2001; Komárek *et al.*, 2008). For example, the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotope ratios have been well studied in soils, sediments, tree rings, lichens, snow and aerosols from Northern Quebec and ultimately allowed to identify the major emission sources that contribute to the atmospheric Pb levels (e.g. Carignan et Gariepy, 1995; Carignan *et al.*, 2002; Hou *et al.*, 2006; Gallon *et al.*, 2006; Savard *et al.*, 2006a;

Simonetti *et al.*, 2000a, 2000b, 2004): natural sources, such as bedrock weathering and erosion, anthropogenic inputs, such as North American coals, Canadian and USA leaded gasoline as well as the smelting of the Abitibi ores. Recent dendrogeochemical studies have demonstrated the added value of combining Pb concentrations and isotope ratios to track its historical emission sources in areas located in the vicinity of important point sources, such as smelters (e.g. Mihaljević *et al.*, 2008; 2015 Prapaipong *et al.*, 2008; Savard *et al.*, 2006a; Vaněk *et al.*, 2011).

With that in mind, our study aimed at reconstructing the historical Pb contamination at Duparquet (Western Quebec) using a dendrogeochemistry approach coupling Pb concentrations and isotope ratios from tree rings of long-lived white cedars (*Thuja occidentalis L.*). Profiles were determined both in the vicinity of the local smelters and at a control site (James Bay) located 150 km away. The specific objectives of this study were to: (1) determine the potential for *Thuja occidentalis* to be used as an historical bio-archive of contamination events, (2) characterise the regional background (i.e. pre-industrial); and (3) discriminate and identify the main sources of Pb that are assimilated by such trees and to evaluate their respective contributions over time between 1850 and 2010.

1.3 Study site and sampling strategy

1.3.1 Study area and mining history at the Duparquet Lake

The study area is located at Lake Duparquet in Western Abitibi (48.47° N, -79.27° W), 40 km northwest of Rouyn-Noranda. Lake Duparquet covers an area of about 40 km² (Figure 1.1C) (Denneler *et al.*, 2008). The Lake Duparquet region was selected for its past local mining history that altered local environmental conditions. To our knowledge, no historical data on pollutants emissions were ever reported for this area.

Several gold deposits along the Porcupine-Destor Fault Zone in the Archean Abitibi subprovince were exploited in the Duparquet mining district between the 1930s and 1990s (e.g. Beattie, Donchester, Duquesne, Davangus, Yvan-vezina mines; Lafrance, 2015). The Beattie deposit is one of the major gold mineralizations (syenite-associated) of the Abitibi greenstone belt, with more than 5 million ounces of gold resources (resources and historic production; Bigot et Jébrak, 2015). The largest production corresponded to the Beattie gold deposit (including the Beattie and Donchester mines) with a production record, from 1931 to 1956, of 33 t of gold (Au) extracted from 9.26 Mt of rock (average grade of 3.92g/t Au; Bevan, 2009; Bigot et Jébrak, 2015). Beattie mine tailings (4.1Mt) resulting from historical flotation processing had been abandoned in a natural pond straddling the southwest limit of the Beattie property (Brousseau et al., 2014; Fillion, 2009). These tailings are now distributed through the vegetation and in the first 300 m of Lake Duparquet (Fillion, 2009) and cover a large area at the western section of the Beattie (Figure 1.1C). The Beattie roaster plant processed local ores (arsenopyrite, pyrite) from 1937 to 1956 with a mean production fluctuating between 800 and 1500t/day, and a maximal production reached in 1941-1942 at 1900t/day (Bevan, 2009; Brousseau et al., 2014). The Beattie roaster's operations were diversified following the closure of the Beattie-Dorchester mines in 1956. Molybdenites from various international suppliers (e.g., Canada, USA, Korea, Japan and Chile) were sporadically processed until 1980 when the production at Duparquet ended. Recently, intensive exploration has been conducted by Clifton Star Ressources Inc. and Osisko Mining Corporation to estimate the available mineral resources in order to relaunch their exploitation within the Duparquet mining district (Brousseau et al., 2014).

1.3.2 Regional metal emission history

Environmental archives (e.g. lake sediments) and historical records of ore production and processing indicate that the dominant source of atmospheric Pb in Canada until the early 20th century is the combustion of wood and coal (Gallon *et al.*, 2005; Graney *et al.*, 1995). After 1930 and until the late 1980s', the combustion of leaded gasoline by road traffic became the major vector of contamination worldwide (e.g., Carignan *et al.*, 2002; Gallon *et al.*, 2005). Around the Québec-Ontario border, a few metal smelters are present that could contribute to the release of metals in the environment in the vicinity of the Duparquet site: Rouyn-Noranda, Timmins and Sudbury, located 40 km north-west, 150 km south and 410 km north-east, relatively to our study site, respectively (Figure 1.1B). The Horne smelter at Rouyn-Noranda, active since 1928, is one of the major point sources of metal emissions in Canada (Savard *et al.*, 2006b). The Sudbury smelter complex, that includes Vale Inco Copper Cliff and Sudbury Integrated Nickel Operation (Glencore), is also a major point source (Sturges et Barrie, 1989). Smelting Cu-Ni processing at Sudbury started in the early 20th century and local production increased steadily since the 1940s (Hutchinson et Whitby, 1977) to reach its pinnacle in the 1970s with the construction of the world tallest smokestack (380 meters; Hutchinson et Whitby, 1977). The Timmins Falconbridge Cu-Ni smelter (Kidd) should also be considered as a potential point source since its implementation in 1972 (Kozuskanich *et al.*, 2009).

1.3.3 Sites description

The selection of Lake Duparquet as our study site was motivated by the presence of old-growth *Thuja occidentalis* (white cedar) populations. Those cedars are located in an environmental setting that allows for the investigation of pre and post-industrial

mining and smelting operations in the region. Old white cedar trees are found on xeric, thin-soiled rocky outcrops and islands of Lake Duparquet and many specimens are older than 500 years (Archambault et Bergeron, 1992). White cedars have superficial roots passing throughout the ridges of the rocky substrate (Archambault, 1989; Archambault et Bergeron, 1992). Old *T. occidentalis* specimens are growing 1 to 2 m above the lake's water level and are subject to short-duration flooding during spring (Denneler et al., 2008; Tardif et Bergeron 1997). Old cedars trees are exposed to the west of the rocky shore (Figure 1.1C) and face the south-east dominant winds.

The study area is located at the southern limit of the eastern North America's boreal forest (Denneler et al., 2008). The mature communities of the xeric-mesic sites of Lake Duparquet are occupied by balsam fir (*Abies balsamea* (L.)), white birch (*Betula papyrifera* Marsh.), white spruce (*Picea glauca* (Moench) Voss), trembling aspen (*Populus tremuloides* Michx) and white cedar (*Thuja occidentalis* L.) (Archambault et Bergeron, 1992; Denneler et al., 2008). The closest meteorological station is located \approx 44 km South-East of Lake Duparquet (Station Mont-Brun). The average annual temperature measured over a cumulative 30-year period (1981-2010) is 1°C and the average total annual precipitation is 985.2 mm (Station Mont-Brun; Government of Canada, 2019). Prevailing wind blows following a north-eastward direction. In spring, dominant wind direction has a southeast direction (Government of Canada, Wind Atlas, 2019). Podzolic soils, developed on clayey lacustrine deposits of proglacial lakes Barlow and Ojibway, cover the islands of Lake Duparquet (Archambault, 1989; Denneler et al., 2008), although thin soils (<10cm) developing directly on the bedrock are characterized as regosols (Archambault, 1989).

A second population of long-lived *Thuja occidentalis* located in the James Bay area (49,86°N, -78,61°W) served as a control site. We assumed that this site is supposedly

non-contaminated because it is located in a boreal forest more than 150 km northeast of Lake Duparquet (Figure 1.1B). The *Thuja occidentalis* population at the James Bay site is marginal, isolated, and located at the northernmost distribution limit of the species. In general, marginal white cedar populations are confined and grouped into small communities that generally border marshes or lakes and river shores (Housset, 2015). The control *Thuja occidentalis* population occupies the edge of the lake along 200 meters in a mesic-hydric site exposed to spring flooding. Several individuals are older than 200 years and the oldest specimens are at least 422 years-old (Housset, 2015). Total mean annual precipitation in the region is 857 mm with a mean annual temperature of 0.3°C (calculated between 1953 and 2010; Housset *et al.*, 2015). Podzolic soils, developed on interlobar moraine deposits, are found in the study area (Veillette, 1997).

1.3.4 Sampling and dendrochronological analysis

Twenty-five dominant or co-dominant mature and “healthy” *Thuja occidentalis* were sampled during the summer 2014 on islands of the Lake Duparquet (e.g. Giguère-Croteau *et al.*, 2019) and 15 during the summer 2017 at the James Bay site. Old growth white cedars sampled at Lake Duparquet showed distinct morphologies with gnarled appearance, asymmetric growth (unilateral growth) due to cambial mortality and defoliation (Archambault, 1989; Archambault et Bergeron, 1992). Two cores at 90° intervals were sampled at breast height (1.3m) at each tree, using a 10 mm stainless steel increment borer. After sampling, the tree cores were wrapped in aluminium paper and air-dried at the laboratory. Tree cores were sanded, dated under binocular using the pointer-year method and scanned for ring width measurement using the Coo-Recorder software. Cores from the same site were cross-dated with the Past-5 program (SCIEM, 2015). For each site, ring width chronologies were

compared and validated with published master chronologies (Archambault et Bergeron, 1992, Giguère-Croteau *et al.*, 2019 for Duparquet and Housset *et al.*, 2015 for James Bay). The heartwood-sapwood transition zone was identified with a multi-criteria analysis, based on: 1) the difference in wood color and 2) the abrupt increase in potassium (K) concentrations measured at the heartwood-sapwood transition that results from senescing sapwood (Meerts, 2002; Smith et Shortle; 1996; Vroblesky *et al.*, 1992). The number of rings in sapwood for old cedars ranged from 16 to 28 years for the test site population and from 25 to 37 years for the James Bay site population.

1.4 Analysis of chemicals in tree rings

1.4.1 Lead concentrations in tree rings measured by LA-ICP-MS

Elemental analysis was conducted on cores from the four trees (#403, 434, 435, 436) located at the Duparquet site in the GEOTOP (Université du Québec à Montréal) laboratories. The selected long-lived trees all grew on xeric (more mesic for specimen #403) and thin (<10cm) soils localized on the rocky outcrops and islands of the lake Duparquet (the distance between the trees ranged from 0.6 to 4.5km). For the James Bay site, three trees (#321, 332, 334) with a minimum age of 250 years were selected for elemental analysis. For both sites, 2 cores were analyzed per tree from the years 1850 to 2014. For each tree, the reported Pb concentrations were calculated as the average concentration from both cores. Lead concentrations were acquired on a HR-ICP-MS (Attom; Nu Instruments) in LinkedScan mode with a Photon-Machines G2 193 nm laser ablation system. Settings were as follows: helium (He) carrier gas flow (1.1L/min) and with argon (Ar) makeup gas (0.7L/min), laser energy of 3.18j/cm² at a 5Hz repetition rate, an ablation spot size of 135µm and a burst count of 150 shots. One spot was ablated every two growth rings in the earlywood along the wood core

segment (i.e. 1850 to 2014). To minimize potential effects of surface contamination during, sample preparation (handling, sanding and cutting), the first 2s of the recorded signal from each ablation spot was discarded during offline processing using the Iolite v3 data reduction software (Paton *et al.*, 2010, 2011). In order to best describe the intra-ring Pb variations, we measured four ablation spots within the earlywood growth ring every 50 years. The RSD (%), calculated from Pb concentration replicates, varies between 5 to 40%. Most commonly, quantitative analysis of Pb in tree rings by LA-ICP-MS is assessed using in house standards of cellulose powder matrix (e.g., Danek *et al.*, 2015; Hoffmann *et al.*, 1994,1997; Monticelli *et al.*, 2009; Witte *et al.*, 2004) or acquired with calcium carbonate reference matrices MACS-1 (Superville *et al.*, 2017) because of the current absence of commercially available solid wood reference material. In this study, inconclusive results were obtained with these powdered matrix standards; the apparent Pb content obtained by laser ablation is higher when compared to the acid digestion analysis. This most probably because dust is mobilised from the whole cellulose standard surface upon ablating, not only from the laser impacted specific site. Wood core of *Thuja occidentalis* matrices exhibit good responses to laser ablation (i.e., regular rounded shaped craters). This behavior is comparable to the NIST612 glass reference standard rather than the pressed pellet of powder matrix, due to the denser wood propriety. We adopted the USGS NISTSRM 612 glass standard for a semi-quantitative approach. Data reduction (baseline subtraction, select integration intervals of standard and samples, remove spikes, calculated absolute count rate) was performed with the Iolite software (Paton *et al.* 2010, 2011). NIST612 glass standard was analysed at every 10 wood samples using the same experimental settings as for the wood samples. By contrast to some previous studies (e.g., Butaka et Kyser, 2008; Perone *et al.*, 2018; Superville *et al.*, 2017; Watmough *et al.*, 1997) we decided not to use ¹³C as an internal standard to correct for the ablation yield as our results yielded an unexpected

irregular evolution of the carbon signals over the analytical session that seemed to be independent of the wood structure. Frick et Günther, 2012 also questioned the use of ^{13}C as an internal standard for biological matrices, criticizing the lack of understanding of its complex behavior during laser ablation. The cores were analysed for Pb and other metal concentrations by LA-ICPMS. The final Pb concentration authors concluded that ^{13}C is not suitable for internal standardisation.

1.4.2 Lead isotope ratios in tree rings measured by HR-ICP-MS

The Pb concentrations time series obtained by laser ablation helped prioritise the periods for which we further analysed the corresponding isotope ratios (signal intensities were too low to get meaningful isotopic ratios of Pb directly by laser ablation). Tree rings were cut and isotopes measured at a 5-year resolution every twenty years from 1850-1920 (e.g., for the year 1870: we pooled the years 1868 to 1872) and every decade during the period of mining exploitation (from 1930 to 2010). For the James Bay site, Pb isotope ratios were also measured at a 5-year resolution every twenty years between 1850 and 1970 and every decade during the 1980-2010 period. For each tree (three and four trees for the control and study sites, respectively), the corresponding 5-year segments of the two cores were pooled together (similar weight for each core). The resulting composite samples were cut into small pieces and dried at 50°C for 24 h. Wood samples (\approx 20-80 mg) were placed in Teflon bombs pre-cleaned with high purity HCl, HNO_3 and rinsed with Milli-Q water, in a class-100 clean laboratory. Samples were digested with 2 ml of concentrated HNO_3 for 3-4 days at 100°C on a hot plate. Upon cooling, 200 μl of Ultrex II H_2O_2 30% was added and the beaker was closed and placed back on a hot plate at 90°C for one additional day. Upon complete digestion, the solution was evaporated to dryness at 60-70°C. Residues were ultrasonically dissolved in 1ml of 2% HNO_3 before Pb isotope

analysis ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) on an Attom (Nu Instruments) HR-ICP-MS, similarly to Newman et Georg (2012). Comparison with Nu Plasma II MC-ICP-MS measurement for larger samples that were processed through classical chemical purification procedure (adapted from Manhes *et al.*, 1980) comforted us that the measurement without chemical purification on the Attom gave accurate results, with less worry about procedural blanks, to the price of a slightly larger measurement uncertainty (see below). This was paramount in our study, as we could then measure small samples (≈ 20 mg and most of it lost as CO_2 during digestion) with very low Pb concentration ($\approx 20\text{-}30$ ppb) with confidence. Procedural blanks (pg Pb blank/pg Pb sample) were $<5\%$ for the majority of sample and were thus considered negligible. Detection limit for Pb determination ($25 \text{ ppt (ng L}^{-1}\text{)}$), was defined as three times the standard deviation of the blank. Calibration and isotope correction factor were made using a standard-sample bracketing technique: the NIST SRM 981 standard was measured every 5 samples throughout the analytical sequence. External organic lichens standard reference; IAEA-336, BCR482, minerals standard references; BCR-1, BHVO2 and a pure Pb solution CGPB-1(repeatedly measured on the MC-ICP-MS for several years) were also measured in each analytical batch. For BCR-1 average isotope ratios were ($n=12$) $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.769 \pm 0.092$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.648 \pm 0.035$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.807 \pm 0.047$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.061 \pm 0.002$, in agreement with the certified values reported by Woodhead et Hergt (2000). For BHVO2 ($n=12$) $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.311 \pm 0.071$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.559 \pm 0.020$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.702 \pm 0.030$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.049 \pm 0.002$, in agreement with Woodhead et Hergt (2000) and Weis *et al.* (2005). For IAEA336 ($n=12$) $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 37.774 \pm 0.086$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.607 \pm 0.028$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 17.837 \pm 0.026$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.121 \pm 0.002$, similar to Widory *et al.* (2018). For BCR482 ($n=12$) $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 37.519 \pm 0.086$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.595 \pm 0.029$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 17.631 \pm$

$0.035, {}^{208}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb} = 2.131 \pm 0.003$, consistent with previous studies (Aebischer *et al.*, 2015; De Muynck *et al.*, 2008; Widory *et al.*, 2018).

1.5 Results

1.5.1 Pb concentrations in tree rings

Pb concentrations time series (1850 to 2010) are presented in Figure 1.2 for both the James Bay site and Duparquet sites.

James Bay site

Before the 1980's, Pb concentrations in the tree rings are generally low and present only minor inter-annual to inter-decadal fluctuations. The constant low Pb concentration, about 35 ppb in average, coupled with relatively homogenous ${}^{206}\text{Pb}/{}^{207}\text{Pb}$ ratios (Figure 1.2A) over this period may reflect the relatively constant contribution of natural Pb present in the soil. We therefore consider this period as representative of the regional background for Pb (set at 15-60 ppb) for the James Bay site. For tree #321, the 1850-1980 period yields Pb background concentrations of ~ 15 ppb with minor increases in 1866, 1880, 1898, 1912, 1928, 1944, 1960 and 1976. Tree #334 displays a similar pattern with a background concentration value of ≈ 30 ppb for the 1850-1980 period and minor peaks in 1878, 1916, and 1968. Much like for tree #334, significant increases in Pb concentrations are recorded between 1982 and 1992 (up to ~ 110 ppb) and between 1986 and 2000 (up to ~ 100 ppb), respectively. Those increases are followed by abrupt Pb concentration decreases. For trees #321 and #334 the important accumulation of Pb in recent years is associated with the heartwood-sapwood boundary. On the other hand, tree #332 showed a different temporal profile: A higher background (~ 60 ppb), and no recent increase in Pb outside from minor peaks in 1874, 1886, 1906, 1922, 1942, 1972, 1990 and 2008.

Duparquet site

Pb concentrations patterns at Duparquet can be described into four successive periods. The first period (1850 to 1940) corresponds to background concentrations at Duparquet. It is characterized by relatively low and constant Pb concentration (set at 30-50 ppb and about 38 ppb in average) (Figure 1.2) for all trees. It can be noted that specimen #435 shows a minor increase in Pb concentrations (varying between 60-85 ppb) in 1900 that remains roughly constant until 1960.

The second period (1940 to 1980) is associated with a progressive accumulation of Pb in tree rings for trees # 434, #435, #436. However, the timing and magnitude of Pb accumulation depend on the position of the trees relatively to the Beattie smelter. Trees # 436 and # 435, located only 3.6 km and 3.9 km away from the Beattie smelter, respectively record a significant and drastic increase in Pb concentrations as soon as 1940 and 1960. Concentrations peak in 1962 for tree #436 (164 ppb; 5.5 times higher than background value set at 30 ppb) and in 1974 (150 ppb, three times higher than background value set at 50 ppb) for tree #435. From 1952 to 1980, Pb concentrations progressively increase (reaching 95 ppb; 2.7 times the background value of 35 ppb) and then slightly decrease for tree # 434 located 7 km away from the smelter. Contrastingly, Pb concentrations are roughly constant during that period for tree #403 located 9 km away from the smelter.

The third period (after 1980) is characterized by a second progressive increase in the Pb concentrations that includes the highest peaks. Pb concentrations start increasing in 1984 (1988) and reach a maximum in 1994 (2004) at 190 ppb (245ppb) for tree #436 (#435). Peak concentrations (100 ppb) are reached a bit later (1998) for tree #434. Tree #403 shows subtle Pb increments between 1994 and 2002. As for the second period, the latter period ends by a decrease in all Pb contents. Overall, Pb

concentration profiles in most trees at Duparquet seem to be rising much before the heartwood-sapwood transition observed between 1988 and 1998 at the Duparquet site and between 1982 and 1986 at the James Bay site.

A last period is seen in the Pb contents of the most recent wood (Figure 1.2), characterized by the large shift to lower values between 1980-1990 and the time of wood sampling.

1.5.2 Lead isotope ratios in tree rings

James Bay site

The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ yielded a large range of ratios from 1.15 to 1.26 (Figure 1.2A). Tree #321 presents narrower $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ fluctuations (range from 1.17 to 1.19) compared to the other tree specimens of the James Bay site. Tree #332 and #334 both show an increase in $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (up to 1.22-1.23) before 1890 (#332) and (up to 1.22-1.26) between 1870 and 1970 (#334). Finally, all three specimens recorded similar $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios (vary between 1.17 and 1.18) during the recent period (1990-2010), suggesting a common natural source of Pb for the trees.

Duparquet site

The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ time series (Figure 1.2B) present similar patterns for all the analysed specimens. Higher $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios (between 1.15 to 1.21) are observed during the 1850-1940 period. Between 1940 and 1970, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios decrease, departing from radiogenic values and approaching anthropogenic Pb sources characterised by less radiogenic values. For example, tree #436 (3.6 km away from the smelter) isotope ratios drop from 1.17 to 1.12 during that period. A concomitant though less intense shift in $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios is also recorded by tree #434 (7km from the smelter)

with an initial slight decrease that became more pronounced between 1950 and 1960 (from 1.17 to 1.14). The temporal evolution of $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios for tree #403 (9km from the smelter) follows the same trend, although with a lower amplitude: an amplified decrease is observed between 1950 and 1960 (from 1.17 to 1.15). Tree #435 also recorded this $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ shift that become more pronounced between 1960 and 2000 (from 1.15 to 1.11). Results also indicate that this source of Pb contamination remains dominant afterwards, as $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotope ratios remain stable in the recent period. Indeed, most tree-specific Pb concentrations and Pb isotope time series at Duparquet recorded a synchronized change in the 1950s. In summary, based on the study of both the Pb concentrations and the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotope ratios profiles at both sites, we can divide the investigated time period into three distinct sub-periods: i) A period covering 1850 to 1930 that characterizes the regional background (i.e., pre-industrial period). ii) A transition period, between 1930 and 1950, that coincides with the implementation of Duparquet and Rouyn-Noranda smelting activities. iii) An active smelter period, between 1950 and 2010, when most of the specimens recorded the impact of smelting activities.

1.6 Discussion

This study confirms that *Thuja occidentalis* growing at Duparquet (Abitibi, Eastern Canada) were directly affected by anthropogenic activities, including smelting. Both Pb concentrations and isotopic ratios time series reconstructed from tree rings confirm that these trees have been significantly imprinted by anthropogenic Pb after the onset of mining and smelting industrial activities in the area.

1.6.1 Pb concentrations and isotope ratios time series

Evolution of Pb concentrations in *Thuja occidentalis* tree rings cannot be attributed to lateral translocation, solely. The radial translocation phenomenon is theoretically confined to the active sapwood (Smith et Shortle, 1996). Species with fewer and distinct sapwood rings, such as *Thuja occidentalis* trees, are generally better environmental recorders (Cutter et Guyette, 1993). Our results show that the Pb concentrations in tree rings at the James Bay site are relatively constant with minor changes punctuated by a sharp increase at the heartwood-sapwood boundary associated to a strong variability (Figure 1.2A). This late increase in Pb concentrations at the sapwood-heartwood boundary is also observed at the Duparquet site (Figure 1.2B), but also occurs in the heartwood. Typically, these increases in Pb concentrations coincide with the transition zone and may be explained by radial translocation (Okada *et al.*, 1993). It is worth noting that this Pb concentration increase at the heartwood-sapwood boundary is not always coupled with a shift in the Pb isotope ratio. For most samples (except 435 and 334), the $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios remain stable before and after this transition. A change in the Pb source associated with the increase in Pb concentration at the heartwood-sapwood boundary is therefore unlikely. Physiological process of radial translocation is more evident at the James Bay site, based on the absence of long-term variations in tree-ring Pb concentrations (Doucet *et al.*, 2012). Since radial translocation may occur for Pb, as suggested by our data, some of the isotopic signal might have been slightly smoothed by this biological process. But we believe that white cedars still retain information about the Pb contamination events and change of Pb sources at the Duparquet site, including the onset of local smelting activities.

1.6.2 Tracking of Pb sources based on isotopes

Regional background (1850-1930)

The Pb isotope ratios ranges (i.e. 1.15-1.26 and 2.04-2.12 for $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, respectively) that measured for the regional background at the James Bay site are consistent with those reported for lake sediments in Northern Québec (1850-1870) and Northeastern North-America (Gallon *et al.*, 2005, 2006; Gobeil *et al.*, 2013; Graney *et al.*, 1995). They are also concordant with deep mineral horizons (1.17-1.45 and 1.72-2.08 for $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, respectively) of comparable podzolic soils from Rouyn-Noranda and the Hudson Bay (Hou *et al.*, 2006). Ratios closer to radiogenic values measured for tree #334 are similar to those reported for pre-industrial oligotrophic lake sediments ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.38$; Carignan et Gariepy, 1995) (Figure 1.3A). This may be explained by the presence of labile Pb associated to organic matter (Graney *et al.*, 1995). To a lesser extent, long-range deposition of smelter-emitted Pb from the Upper Mississippi Valley at a distance of 2,000 km (between 1830 and 1870; Gallon *et al.*, 2006; Gobeil *et al.*, 2013; Lima *et al.*, 2005) or from the combustion of North American coals (between 1870 and 1930; Chow et Earl, 1972) may also be invoked to explain these radiogenic ratios.

Long-lived *Thuja occidentalis* samples from the Duparquet site, on the other hand, grew on rocky shores where accumulation of organic matter is limited (<10 cm) (Archambault, 1989). In such conditions, Pb abundance is most likely controlled by bedrock weathering and soil dust. Therefore, isotope ratios reflect the preferential incorporation of non-radiogenic Pb (Graney *et al.*, 1995) which would explain the lower ratios during the background period at Duparquet site (1.14-1.21 for $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$); compared to the James Bay site. The Pb isotope ratios range in the tree rings at Duparquet site from this period is consistent with isotope characteristics from

tree rings from a spruce population located in Rouyn-Noranda (Quebec) corresponding to a pre-smelter period of time (Savard, *et al.*, 2006a).

Transition period (1930-1950)

Previous studies demonstrated that during the transition period, Pb isotope ratios reflect the combustion of leaded gasoline in North-America (e.g., Gallon *et al.*, 2006; Nriagu, 1990; Poirier, 2006). In our case, at the local and regional scale, other sources of anthropogenic Pb include emission from mining and the smelting activities of the "Beattie district" in Duparquet and of the Horne smelter in Rouyn-Noranda located 40 km north-west from the Duparquet site. The timeline of emissions of atmospheric Pb by leaded gasoline and the Horne smelter are comparable: both start in the 1930s and peak in the 1980s (Gallon *et al.*, 2006). However, they can be discriminated by their specific Pb isotope ratios. Abitibi ores (copper sulfides/galena) isotopes ratios are significantly less radiogenic ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ranging from 0.92 to 1.04; Deloule *et al.*, 1989; Franklin *et al.*, 1983) than i) the average Canadian ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1.15$; Carignan et Gariepy, 1995; Sturges et Barrie, 1987, 1989) and ii) the average US aerosols ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1.20$; Carignan *et al.*, 2002; Rosman *et al.*, 1994; Véron *et al.*, 1992), that isotopically mimicked leaded gasoline during that period. Still, during the transition period at Duparquet, Pb isotopic ratios all plot within the background range, suggesting that these trees had not yet recorded anthropogenic emissions from local mining and smelting sources. Furthermore, no significant increases in Pb concentrations were found, except for specimen #436 (Figure 1.2A). The regional background, however, displays a rather large range of isotope ratios (Figure 1.3A). This complexifies the identification of additionnal sources or changes in their respective emission contributions, in particular due the overlap between the average canadian aerosols isotope ratios and the regional background boxes (Figure 1.3B). Still, during the transition period, tree 436 starts to show a shift in its isotope ratios

towards the values of the Canadian aerosols and Abitibi ores (Figure 1.3B). During this interval, the impact of the US average aerosols seems minimal as their Pb isotope ratios are more radiogenic than the average ones measured in tree rings (Figure 1.3B). Further, our results indicate no significant contribution from the combustion of radiogenic North American coal during the transition period. Our data suggest that natural Pb and combustion of (Canadian) leaded gasoline are the only sources of Pb recorded in tree rings during the transition period at Duparquet. This is in agreement with previous studies that demonstrated that Canadian aerosols are predominantly detected in Northern Quebec's atmosphere compared to US aerosols (Carignan et al., 1995; Carignan *et al.*, 2002). Moreover, based on the classical $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ diagram (Figure 1.3B), evidence that the smelters are impacting trees at the Duparquet site for the current transition period are small and would account for a low percentage in the total Pb budget.

Active smelter period (1950-2010)

The active smelting period was defined by a noticeable increase in the tree rings' Pb concentrations, coupled to a significant decrease in their corresponding $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotope ratios at Duparquet before the hardwood-sapwood transition (Figure 1.2B). The fact that these variations are not recorded at the James Bay site underlines that they result from atmospheric inputs from local smelting activities. During this active smelter period, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios at Duparquet site vary from 1.11 to 1.17. These values are significantly less radiogenic than those recorded during the transition and background periods (Figures 1.2B and 1.3B), and even lower than the isotope ratio reported for the average Canadian aerosols ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ of 1.15; e.g., Graney *et al.*, 1995; Sturges et Barrie, 1987). Atmospheric inputs from the combustion of American coals were not considered as a potential source (Figure 1.3C), as the isotope study of sediments from a nearby headwater lake (<50 km; Gallon *et al.*, 2006) showed that

this source was not detected after 1950. Environmental impacts of regional smelting activities are well documented in the literature through the study of the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios of various environmental matrices: aerosol collected in Dorset (230 km southeast of Sudbury) in the mid 1980s (average $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ of 1.102; Sturges et Barrie, 1989); lichens collected in 1990-1994 (lowest $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ of 1.046; Carignan et Gariepy, 1995); snowpack sampled in 1994 (average $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ of 1.148; Simonetti *et al.*, 2000a); aerosols collected at site and within the contamination plume in 2000 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ from 1.12 to 1.17; Simonetti *et al.*, 2004); recent organic horizons (lowest $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ of 0.98; Hou *et al.*, 2006); sediments from the Desperier and Vose lakes (lowest $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ of 0.997 and 1.012 in 1975-1976, respectively; Gallon *et al.*, 2003 and 2006); tree rings with ages overlapping the active smelting period (lowest $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ of 0.98; Savard *et al.*, 2006a) and lichen sampled in 2014 along a transect between Sudbury and Rouyn-Noranda (lowest $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ of 0.98; Widory *et al.*, 2018).

The lowest $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios we measured (value of 1.11; Figure 1.3C) at Duparquet site are consistent with Pb isotope ranges reported for the copper-nickel ores processed at the Sudbury smelter (Dickin *et al.*, 1996; Widory *et al.*, 2018) and plot close to the Abitibi ores treated from Beattie, Horne and Kidd smelters (copper sulfides and galena; Deloule *et al.*, 1989; Franklin *et al.*, 1983). Still, the four trees from the Duparquet site (#403, 434, 435 and 436) seem to imprinted, at various degrees, by the combined contributions of these smelters. Considering that the tall smokestack was constructed in 1972, our analysis suggests that Sudbury long-range smelter's impact may have been smaller during that period. Moreover, Kidd smelter activities at Timmins start in 1972 and thus, this point source may also have a lesser impact during the smelter period. Therefore, the shift in Pb source observed at the Duparquet site since the 1950s probably reflects the effect of local smelters emissions

(i.e., Beattie, Horne) which both process Abitibi ores. It could be noted that the isotopic signature recorded by tree rings at Duparquet during the active smelter period ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1.11$) were more radiogenic than the signature of typical Abitibi ores ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1.05$; Deloule *et al.*, 1989; Franklin *et al.*, 1983). Assimilation by trees of a mixture of both natural radiogenic Pb and smelted Pb emissions may explain the higher ratios measured in tree rings (Bindler *et al.*, 2004).

1.6.3 Pb contribution of the end-members

Since the 1950s, the Pb contamination at the Duparquet site is driven by contributions of local smelters. Here, figure 1.4 reports variations of the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios in the tree rings from the Duparquet site against the reciprocal of their Pb concentrations. Samples are discriminated against the three periods previously defined: background, transition and active smelter periods (Figure 1.4A) or by individual trees (Figure 1.4B). In such diagram binary mixing relationships are represented by straight lines (e.g. Langmuir *et al.*, 1978). The figure shows that tree rings all plot within a ternary mixing between 2 end-members: The first end-member corresponds to atmospheric emissions from the local smelters characterised by high Pb concentrations and a $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio between 1.1 and 1.16. Isotope ratios are again very consistent with those reported for ores locally processed (e.g. Widory *et al.*, 2018). The regional background represents the other end-members. This regional background is characterised by low Pb concentrations (between 20 and 40 ppb) but a variable $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio, ranging between ~1.12 and 1.21. This isotope range is consistent with i) the one defined by Widory *et al.* (2018) for the regional background on a transect between Rouyn-Noranda and Sudbury, and ii) the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios of 1.190 and 1.193 reported for pre-industrial sediments from the oligotrophic lakes Carpe and Desp  iers in the same region (Gallon *et al.*, 2006). We can then model mixing

relationships for these two end-members using mass balance equations, and ultimately estimate their corresponding contributions for each tree ring sample. The equation of mixing for a k component system for isotope ratios I can be expressed in the following way (Douglass et Schilling, 2000):

$$I = \sum_{i=1}^k z_i n_i I_i / \sum_{i=1}^k z_i n_i \quad (\text{Equation 1})$$

With $\sum_{i=1}^k z_i = 1$ and $0 \leq z_i \leq 1$, and where I is the isotope ratio in the mixture, I_i the isotope ratio in each end-member component, z_i the mass fraction of component 1, 2, 3... and n_i the relative enrichment of element I in component 1, 2, 3... relative to component k (i.e. $n_i = c_i/c_k$; where c is the concentration of element I).

As expected, samples from the 1850-1930 period, with low Pb concentrations and high $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios, are mostly consistent with the characteristics of the regional background (Figure 1.4A). This confirms the terrigenous origin for Pb at Duparquet prior to 1930. During the transition period (1930-1950), results show that tree rings start recording the impact of local smelters but their contribution is neglectable (<5% of all the Pb content in tree rings) (Figure 1.4A), in agreement with our conclusions from Figure 1.3B. From 1950, the impact of the atmospheric emissions from the smelter activities becomes significant and varies between 5 and 40% of the total Pb recorded by tree rings during that period. Sample 403, the most distant tree from the smelter, is a noticeable exception as its percentage of Pb originating from the smelter is always <3% during that period. Similarly, samples 434, 435 and 436 are impacted at various degrees by the smelter activities (Figure 1.4B): sample 435 is the most affected by, with a contribution ranging between 5 and 40%, followed by sample 436 (7-20%) and finally sample 434 as the least impacted (5-9%). Distance from the

Beattie smelter may control the dispersion of the Pb contamination plume. Still, the geological setting at the location where trees grew needs to be considered. Previous studies have shown that thinner soils favor the uptake of metal atmospheric deposition (Cutter et Guyette, 1993; Bindler *et al.*, 2004). Also, the tree population density influences their degree of exposition to metal atmospheric deposition (Watmough, 1997): an increase in the density diminishes atmospheric deposition on soils. It is thus difficult to decipher the influence of the two processes (distance to the smelter vs soil thickness/population density) in the higher proportion of terrigenous Pb recorded by sample 403. Although we identified smelter activities as one of the end-members responsible for the presence of anthropogenic Pb in our tree rings, it is difficult to discriminate between the influence of the two smelters (Beattie, Horne) as they are all processing Archean ores from the Abitibi greenbelt region (Franklin *et al.*, 1983). These ores are all characterised by similar low (<1.05) $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios (Deloule *et al.*, 1989; Franklin *et al.*, 1983). Still, because of the inverse relationship between Pb concentration in tree rings and tree distance from the Beattie smelter, we suggest that the latter is most likely a dominant vector of Pb contamination at Duparquet. Further isotope analysis on sulfur ores (e.g. pyrite, arsenopyrite, galena, sphalerite) structurally associated with the gold mineralisation of the Beattie deposit (Bigot et Jébrak, 2015) would help unlock this pending question.

Finally, while smelting activities started in 1937 at Beattie the corresponding response in tree rings seems to only be discernable in the 1950s (based on the correlation we highlighted between Pb concentrations and isotope ratios in Figure 1.2B). This nearly 13-years time delay corroborates the previous results of Aznar *et al.*, (2008) and of Savard *et al.*, (2006a). Atmospheric emissions from smelters (e.g. SO₂, NO_x and metals) deposit and accumulate onto soils where they induce chemical changes, such as acidification, that ultimately modify metal bioavailability (e.g.

Aznar *et al.*, 2008; Mihaljević *et al.*, 2008; Savard *et al.*, 2006a). Pedogeochemical modifications are progressive and slow processes (Aznar *et al.*, 2008; Savard *et al.*, 2006a). This may explain the delay between atmospheric emissions and the time tree rings recorded them. Radial translocation of Pb in the sapwood may also play a role in establishing this delay, as proposed by Savard *et al.*, (2006a), although this process does not seem to affect time series over long periods as attested by the agreement between the contamination sources we identified from isotope analysis and independent historical records in the region (e.g. Gallon *et al.*, 2003, 2006; Hou *et al.*, 2006; Savard *et al.*, 2006a).

1.7 Conclusions

Our study shows that Pb concentrations and corresponding isotope ratios measured in tree rings from long-lived *Thuja occidentalis* reflect the change in time and space of Pb atmospheric emissions at a regional scale in Quebec (Canada). From our results, we identified a regional background corresponding to the 1850-1930 period for both Duparquet site and a James Bay site. This regional background is characterised by low Pb concentrations and terrigenous Pb isotope ratios. We also identified a transition period (1930-1950), that follows the implementation of local smelting activities at Duparquet, where the contribution of their Pb atmospheric emissions is still neglectable in tree rings. From 1950 tree rings from this site reveal a significant increase in Pb concentrations (2.5 to 5 times higher than the background) coupled with a decrease in the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios (down to 1.11) that correspond to what we are calling the active smelter period where the Pb budget in the tree ring samples is controlled by atmospheric emissions from the local smelting activities. During this period we evaluated that between 5 and 40% of the Pb present in tree rings originate

from the smelters although unambiguously distinguishing between the Beattie and Horne smelters remains unresolved. Still, as the anthropogenic impact seems related to the distance from smelting activities, the Beattie smelter appears as a non-negligible contributor to Pb contamination at Duparquet. Finally, we highlighted a 13-years delay between the implementation of the Beattie smelter and its corresponding recording by trees. This delay may possibly result from a combination of soil pedogeochemical processes and radial translocation but this needs to be further tested. Ultimately, our study demonstrated that a dendrogeochemistry approach coupling Pb concentrations and isotope ratios in tree rings from *Thuja occidentalis* populations is a reliable tool to investigate environmental changes over time in isolated regions.

1.8 References

- Adriano, D.C. (2005). *Trace elements in terrestrial environments [ressource électronique] : biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals*. (2nd ed.. éd.). New York : New York : Springer.
- Aebischer, S., Cloquet, C., Carignan, J., Maurice, C. et Pienitz, R. (2015). Disruption of the geochemical metal cycle during mining: Multiple isotope studies of lake sediments from Schefferville, subarctic Québec. [Article]. *Chemical Geology*, 412, 167-178. doi: 10.1016/j.chemgeo.2015.07.028 Scopus. Récupéré de <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84938828933&doi=10.1016%2fj.chemgeo.2015.07.028&partnerID=40&md5=a6649d433cb7ee843bc3fd8065bca006>
- Amato, I. (1988). Tapping Tree Rings for the Environmental Tales They Tell. *Analytical Chemistry*, 60(19), 1103A–1107A.
- Archambault, S. et Bergeron, Y. (1992). An 802-year tree-ring chronology from the Quebec boreal forest. *Canadian Journal of Forest Research*, 22(5), 674-682.

- Archambault, S. (1989). *Les cèdres blancs (*Thuja occidentalis L.*) à grande longévité du lac Duparquet, Abitibi : une étude dendroclimatique et écologique.* (Mémoire de maîtrise). Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue. Récupéré de <https://www.erudit.org/fr/theses/uqat/1989/>
- Aznar, J.C., Richer-Laflèche, M., Bégin, C. et Rodrigue, R. (2008). Spatiotemporal reconstruction of lead contamination using tree rings and organic soil layers. [Article]. *Science of the Total Environment*, 407(1), 233-241. doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.09.044 Scopus. Récupéré de <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-56249107214&doi=10.1016%2fj.scitotenv.2008.09.044&partnerID=40&md5=4784e50fa925746c0513f34a28b47549>
- Bégin, C., Savard, M., Marion, J. et Parent, M. (2010). Dendrogéochimie: étude des changements environnementaux reliés à la pollution. *La Dendroécologie: Principes, méthodes et applications*, 619-646.
- Bellis, D., McLeod, C. et Satake, K. (2001). The potential of elemental and isotopic analysis of tree bark for discriminating sources of airborne lead contamination in the UK. *Journal of Environmental Monitoring*, 3(2), 194-197.
- Bellis, D.J., Satake, K. et McLeod, C.W. (2004). A comparison of lead isotope ratios in the bark pockets and annual rings of two beech trees collected in Derbyshire and South Yorkshire, UK. [Comparative Study]. *Sci Total Environ*, 321(1-3), 105-113. doi: 10.1016/j.scitotenv.2003.08.030 Récupéré de <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15050389>
- Bevan, P.A. (2009). *Technical Report on Beattie-Donchester Gold Mine Property, Duparquet, Quebec*. NI 43-101 Report: 42 p.
- Bigot, L. et Jébrak, M. (2015). Gold mineralization at the syenite-hosted Beattie gold deposit, Duparquet, Neoarchean Abitibi Belt, Canada. *Economic Geology*, 110(2), 315-335.
- Bindler, R. (2011). Contaminated lead environments of man: reviewing the lead isotopic evidence in sediments, peat, and soils for the temporal and spatial patterns of atmospheric lead pollution in Sweden. *Environmental geochemistry and health*, 33(4), 311-329.
- Bindler, R., Renberg, I., Klaminder, J. et Emteryd, O. (2004). Tree rings as Pb pollution archives? A comparison of $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotope ratios in pine and

- other environmental media. *Science of The Total Environment*, 319(1-3), 173-183. doi: 10.1016/s0048-9697(03)00397-8
- Bollhöfer, A. et Rosman, K. (2001). Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Northern Hemisphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(11), 1727-1740.
- Boutron, C.F., Görlach, U., Candelone, J.-P., Bolshov, M.A. et Delmas, R.J. (1991). Decrease in anthropogenic lead, cadmium and zinc in Greenland snows since the late 1960s. *Nature*, 353(6340), 153.
- Bukata, A.R. et Kyser, T.K. (2008). Tree-ring elemental concentrations in oak do not necessarily passively record changes in bioavailability. [Article]. *Science of the Total Environment*, 390(1), 275-286. doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.09.005
Scopus. Récupéré de <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-36549052994&doi=10.1016%2fj.scitotenv.2007.09.005&partnerID=40&md5=9137e6aeaa17c33224ce18f283989f0a>
- Brousseau, K., Roy, L., Pelletier, C., Poirier, S., Dreisinger, D., Sims, D., Côté, P., et Magnan, M.(2014). Technical Report And Prefeasibility Study For The Duparquet Project (according to National Instrument 43-101 and Form 430-101F1).: 376p
- Carignan, J. et Gariépy, C. (1995). Isotopic composition of epiphytic lichens as a tracer of the sources of atmospheric lead emissions in southern Québec, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(21), 4427-4433.
- Carignan, J., Simonetti, A. et Gariépy, C. (2002). Dispersal of atmospheric lead in northeastern North America as recorded by epiphytic lichens. [Article]. *Atmospheric Environment*, 36(23), 3759-3766. doi: 10.1016/S1352-2310(02)00294-7
Scopus. Récupéré de <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0036695924&doi=10.1016%2fS1352-2310%2802%2900294-7&partnerID=40&md5=f17bfe6c3f59eba5e314e9bf5a94d5fa>
- Chow, T.J. et Earl, J.L. (1972). Lead isotopes in North American coals. *Science*, 176(4034), 510-511.

- Cutter, B.E. et Guyette, R.P. (1993). Anatomical, chemical, and ecological factors affecting tree species choice in dendrochemistry studies. *Journal of Environmental Quality*, 22(3), 611-619.
- Danek, M., Bell, T. et Laroque, C.P. (2015). Some considerations in the reconstruction of lead levels using laser ablation: lessons from the design stage of dendrochemistry study, St. John's, Canada. *Geochronometria*, 42(1).
- De Muynck, D., Cloquet, C. et Vanhaecke, F. (2008). Development of a new method for Pb isotopic analysis of archaeological artefacts using single-collector ICP-dynamic reaction cell-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23(1), 62-71.
- Deloule, E., Gariépy, C. et Dupré, B. (1989). Metallogenesis of the Abitibi greenstone belt of Canada: a contribution from the analysis of trace lead in sulfide minerals. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 26(12), 2529-2540.
- Denneler, B., Asselin, H., Bergeron, Y. et Begin, Y. (2008). Decreased fire frequency and increased water levels affect riparian forest dynamics in southwestern boreal Quebec, Canada. *Canadian Journal of Forest Research*, 38(5), 1083-1094.
- Dickin, A., Artan, M. et Crocket, J. (1996). Isotopic evidence for distinct crustal sources of North and South Range ores, Sudbury Igneous Complex. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(9), 1605-1613.
- Dinis, L., Savard, M.M., Gammon, P., Bégin, C. et Vaive, J. (2016). Influence of climatic conditions and industrial emissions on spruce tree-ring Pb isotopes analyzed at ppb concentrations in the Athabasca oil sands region. *Dendrochronologia*, 37, 96-106.
- Doucet, A., Savard, M.M., Bégin, C., Marion, J., Smirnoff, A. et Ouarda, T.B.M.J. (2012). Combining tree-ring metal concentrations and lead, carbon and oxygen isotopes to reconstruct peri-urban atmospheric pollution. *Tellus B*, 64(0). doi: 10.3402/tellusb.v64i0.19005
- Douglass, J. et Schilling, J.-G. (2000). Systematics of three-component, pseudo-binary mixing lines in 2D isotope ratio space representations and implications for mantle plume–ridge interaction. *Chemical Geology*, 163(1-4), 1-23.

- Eklund, M. (1995). Cadmium and lead deposition around a Swedish battery plant as recorded in oak tree rings. *Journal of environmental quality*, 24(1), 126-131.
- Farmer, J.G., Eades, L.J., Atkins, H. et Chamberlain, D.F. (2002). Historical trends in the lead isotopic composition of archival Sphagnum mosses from Scotland (1838– 2000). *Environmental science & technology*, 36(2), 152-157.
- Farmer, J.G., Eades, L.J., Graham, M.C. et Bacon, J.R. (2000). The changing nature of the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotopic ratio of lead in rainwater, atmospheric particulates, pine needles and leaded petrol in Scotland, 1982–1998. *Journal of Environmental Monitoring*, 2(1), 49-57.
- Fillion, V. (2009). *Resource Estimate of the Beattie mine tailings, Duparquet, Quebec*. NI43-101 Report: 50p
- Franklin, J., Roscoe, S., Loveridge, W. et Sangster, D. (1983). Lead isotope studies in Southern and Superior provinces: Canada. *Geological Survey of Canada Paper*, 351.
- Frick, D.A. et Günther, D. (2012). Fundamental studies on the ablation behaviour of carbon in LA-ICP-MS with respect to the suitability as internal standard. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27(8), 1294-1303.
- Gallon, C., Gobeil, C., Tessier, A. et Carignan, R. (2003). Stable Pb isotopes and PAHs as indicators of lead contamination sources in a lake of the Rouyn-Noranda area. *Journal de Physique IV*, 107, 505-508.
- Gallon, C., Tessier, A., Gobeil, C. et Beaudin, L. (2005). Sources and chronology of atmospheric lead deposition to a Canadian Shield lake: Inferences from Pb isotopes and PAH profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(13), 3199-3210.
- Gallon, C., Tessier, A., Gobeil, C. et Carignan, R. (2006). Historical perspective of industrial lead emissions to the atmosphere from a Canadian smelter. *Environmental science & technology*, 40(3), 741-747.
- Giguère-Croteau, C., Boucher, É., Bergeron, Y., Girardin, M.P., Drobyshev, I., Silva, L.C., Hélie, J.-F. et Garneau, M. (2019). North America's oldest boreal trees are more efficient water users due to increased [CO₂], but do not grow faster. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 201816686.

- Gobeil, C., Johnson, W.K., Macdonald, R.W. et Wong, C.S. (1995). Sources and burden of lead in St. Lawrence estuary sediments: isotopic evidence. *Environmental science & technology*, 29(1), 193-201.
- Gobeil, C., Tessier, A. et Couture, R.-M. (2013). Upper Mississippi Pb as a mid-1800s chronostratigraphic marker in sediments from seasonally anoxic lakes in Eastern Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 113, 125-135.
- Gouvernement du Canada. (2019). Normales Canadiennes Climatiques 1981-2010 Station Data. Récupéré de http://climat.meteo.gc.ca/climate_normals/index_f.html
- Gouvernement du Canada. (2019). *Carte – Atlas éolien*. Récupéré de <http://www.windatlas.ca/navfr.php?field=EU&height=30&season=ANU&no=44>
- Graney, J., Halliday, A., Keeler, G., Nriagu, J., Robbins, J. et Norton, S. (1995). Isotopic record of lead pollution in lake sediments from the northeastern United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(9), 1715-1728.
- Hagemeyer, J. et Schäfer, H. (1995). Seasonal variations in concentrations and radial distribution patterns of Cd, Pb and Zn in stem wood of beech trees (*Fagus sylvatica* L.). *Science of the Total Environment*, 166(1-3), 77-87.
- Hoffmann, E., Lüdke, C. et Scholze, H. (1997). Is laser-ablation-ICP-MS an alternative to solution analysis of solid samples? *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 359, 394-398.
- Hoffmann, E., Lüdke, C., Scholze, H. et Stephanowitz, H. (1994). Analytical investigations of tree rings by laser ablation ICP-MS. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 350(4), 253-259.
- Hou, X., Parent, M., Savard, M., Tassé, N., Bégin, C. et Marion, J. (2006). Lead concentrations and isotope ratios in the exchangeable fraction: tracing soil contamination near a copper smelter. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 6(2-3), 229-236.
- Housset, J. (2015). *Variations de croissance et capacité d'adaptation des populations marginales fragmentées d'arbres des zones boréo-montagnardes, en réponse aux changements climatiques*. (Thèse de doctorat). Université du Québec à Montréal. Récupéré de <https://archipel.uqam.ca/8015/>

- Housset, J.M., Girardin, M.P., Baconnet, M., Carcaillet, C. et Bergeron, Y. (2015). Unexpected warming-induced growth decline in *Thuja occidentalis* at its northern limits in North America. *Journal of Biogeography*, 42(7), 1233-1245.
- Hutchinson, T. et Whitby, L. (1977). The effects of acid rainfall and heavy metal particulates on a boreal forest ecosystem near the Sudbury smelting region of Canada. *Water, Air, and Soil Pollution*, 7(4), 421-438.
- Järup, L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *British medical bulletin*, 68(1), 167-182.
- Kabata-Pendias, A. (2004). Soil–plant transfer of trace elements—an environmental issue. *Geoderma*, 122(2–4), 143-149. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.01.004> Récupéré de [//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016706104000084](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016706104000084)
- Komárek, M., Ettler, V., Chrastný, V. et Mihaljevič, M. (2008). Lead isotopes in environmental sciences: a review. *Environment International*, 34(4), 562-577.
- Kozuskanich, J.C., Kyser, T.K., MacFarlane, W.R. et Hamilton, S.M. (2009). Dendrochemical variation over the Cross Lake VMS mineralization—a tool for mineral exploration and decoupling anthropogenic input from background signals.
- Lafrance, S. (2015). *Les minéralisations aurifères néoarchéennes associées à la zone de failles de Porcupine-Destor : la propriété Duquesne-Ottoman, Abitibi, Québec, Canada* (Mémoire de maîtrise). Université du Québec à Montréal. Récupéré de <https://archipel.uqam.ca/8637/>
- Lageard, J., Howell, J., Rothwell, J. et Drew, I. (2008). The utility of *Pinus sylvestris* L. in dendrochemical investigations: Pollution impact of lead mining and smelting in Darley Dale, Derbyshire, UK. *Environmental Pollution*, 153(2), 284-294.
- Langmuir, C.H., Vocke Jr, R.D., Hanson, G.N. et Hart, S.R. (1978). A general mixing equation with applications to Icelandic basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 37(3), 380-392.

- Lepp, N. (1975). The potential of tree-ring analysis for monitoring heavy metal pollution patterns. *Environmental Pollution* (1970), 9(1), 49-61.
- Lima, A.L., Bergquist, B.A., Boyle, E.A., Reuer, M.K., Dudas, F.O., Reddy, C.M. et Eglinton, T.I. (2005). High-resolution historical records from Pettaquamscutt River basin sediments: 2. Pb isotopes reveal a potential new stratigraphic marker. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(7), 1813-1824.
- Lin, Z.-Q., Barthakur, N., Schuepp, P. et Kennedy, G. (1995). Uptake and translocation of ^{54}Mn and ^{65}Zn applied on foliage and bark surfaces of balsam fir [Abies balsamea (L.) Mill.] seedlings. *Environmental and Experimental Botany*, 35(4), 475-483.
- Manhes, G., Allègre, C.J., Dupré, B. et Hamelin, B. (1980). Lead isotope study of basic-ultrabasic layered complexes: Speculations about the age of the earth and primitive mantle characteristics. *Earth and Planetary Science Letters*, 47(3), 370-382.
- Meerts, P. (2002). Mineral nutrient concentrations in sapwood and heartwood: a literature review. *Annals of Forest Science*, 59(7), 713-722.
- Mihaljevič, M., Ettler, V., Šebek, O., Sracek, O., Kříbek, B., Kyncl, T., Majer, V. et Veselovský, F. (2011). Lead isotopic and metallic pollution record in tree rings from the Copperbelt mining-smelting area, Zambia. *Water, Air, & Soil Pollution*, 216(1-4), 657-668.
- Mihaljevič, M., Zuna, M., Ettler, V., Chrastný, V., Šebek, O., Strnad, L. et Kyncl, T. (2008). A comparison of tree rings and peat deposit geochemical archives in the vicinity of a lead smelter. *Water, Air, and Soil Pollution*, 188(1-4), 311-321.
- Monna, F., Clauer, N., Toulkeridis, T. et Lancelot, J. (2000). Influence of anthropogenic activity on the lead isotope signature of Thau Lake sediments (southern France): origin and temporal evolution. *Applied Geochemistry*, 15(9), 1291-1305.
- Monticelli, D., Di Iorio, A., Ciceri, E., Castelletti, A. et Dossi, C. (2009). Tree ring microanalysis by LA-ICP-MS for environmental monitoring: validation or refutation? Two case histories. *Microchimica Acta*, 164(1-2), 139-148.

- Nabais, C., Freitas, H. et Hagemeyer, J. (1999). Dendroanalysis: a tool for biomonitoring environmental pollution? *Science of the total environment*, 232(1), 33-37.
- Newman, K. et Georg, R.B. (2012). The measurement of Pb isotope ratios in sub-ng quantities by fast scanning single collector sector field-ICP-MS. *Chemical Geology*, 304, 151-157.
- Novak, M., Mikova, J., Krachler, M., Kosler, J., Erbanova, L., Prechova, E., Jackova, I. et Fottova, D. (2010). Radial distribution of lead and lead isotopes in stem wood of Norway spruce: A reliable archive of pollution trends in Central Europe. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(15), 4207-4218. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2010.04.059> Récupéré de //www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703710002449
- Nriagu, J.O. (1988). A silent epidemic of environmental metal poisoning? *Environmental pollution*, 50(1-2), 139-161.
- Nriagu, J.O. (1990). The rise and fall of leaded gasoline. *Science of the total environment*, 92, 13-28.
- Okada, N. (1993). Trace elements in the stems of trees VI. Comparisons of radial distributions among hardwood stems. *Mokuzai Gakkaishi*, 39, 1119-1127.
- Pacyna, J.M., Scholtz, M.T. et Li, Y.-F. (1995). Global budget of trace metal sources. *Environmental reviews*, 3(2), 145-159.
- Padilla, K.L. et Anderson, K.A. (2002). Trace element concentration in tree-rings biomonitoring centuries of environmental change. *Chemosphere*, 49(6), 575-585.
- Paton, C., Hellstrom, J., Paul, B., Woodhead, J. et Hergt, J. (2011). Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(12), 2508-2518.
- Paton, C., Woodhead, J.D., Hellstrom, J.C., Hergt, J.M., Greig, A. et Maas, R. (2010). Improved laser ablation U-Pb zircon geochronology through robust downhole fractionation correction. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 11(3).

- Patrick, G.J. et Farmer, J.G. (2006). A stable lead isotopic investigation of the use of sycamore tree rings as a historical biomonitor of environmental lead contamination. [Historical Article]
- Research Support, Non-U.S. Gov't]. *Sci Total Environ*, 362(1-3), 278-291. doi: 10.1016/j.scitotenv.2005.12.004 Récupéré de <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16414100>
- Patterson, C. et Settle, D. (1987). Review of data on eolian fluxes of industrial and natural lead to the lands and seas in remote regions on a global scale. *Marine Chemistry*, 22(2-4), 137-162.
- Patterson, C.t. (1980). An alternative perspective-lead pollution in the human environment: origin, extent, and significance. *Lead in the human environment*, 265-349.
- Perone, A., Cocozza, C., Cherubini, P., Bachmann, O., Guillong, M., Lasserre, B., Marchetti, M. et Tognetti, R. (2018). Oak tree-rings record spatial-temporal pollution trends from different sources in Terni (Central Italy). *Environmental Pollution*, 233, 278-289.
- Poirier, A. (2006). Re–Os and Pb isotope systematics in reduced fjord sediments from Saanich Inlet (Western Canada). *Earth and Planetary Science Letters*, 249(1), 119-131.
- Pöykiö, R., Perämäki, P. et Niemelä, M. (2005). The use of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) bark as a bioindicator for environmental pollution monitoring along two industrial gradients in the Kemi–Tornio area, northern Finland. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 85(2), 127-139.
- Prapaipong, P., Enssle, C.W., Morris, J.D., Shock, E.L. et Lindvall, R.E. (2008). Rapid transport of anthropogenic lead through soils in southeast Missouri. *Applied Geochemistry*, 23(8), 2156-2170.
- Robitaille, G. (1981). Heavy-metal accumulation in the annual rings of balsam fir *Abies balsamea* (L.) Mill. *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, 2(3), 193-202.

- Rosman, K., Chisholm, W., Boutron, C., Candelone, J. et Görlach, U. (1993). Isotopic evidence for the source of lead in Greenland snows since the late 1960s. *Nature*, 362(6418), 333.
- Rosman, K., Chisholm, W., Boutron, C., Candelone, J. et Hong, S. (1994). Isotopic evidence to account for changes in the concentration of lead in Greenland snow between 1960 and 1988. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(15), 3265-3269.
- Saint-Laurent, D., Duplessis, P., St-Laurent, J. et Lavoie, L. (2011). Reconstructing contamination events on riverbanks in southern Québec using dendrochronology and dendrochemical methods. [Article]. *Dendrochronologia*, 29(1), 31-40. doi: 10.1016/j.dendro.2010.08.005 *Scopus*. Récupéré de <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-78650261332&doi=10.1016%2fj.dendro.2010.08.005&partnerID=40&md5=de1c58d7b61804d0806ff4c9ef84cb0>
- Savard, M.M., Bégin, C., Parent, M., Marion, J. et Smirnoff, A. (2006a). Dendrogeochemical distinction between geogenic and anthropogenic emissions of metals and gases near a copper smelter. [Article]. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 6(2-3), 237-247. doi: 10.1144/1467-7873/05-096 *Scopus*. Récupéré de <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-33745839845&doi=10.1144%2f1467-7873%2f05096&partnerID=40&md5=3a73c6e25f790d98aa4a3a1ce28382ec>
- Savard, M.M., Bonham-Carter, G.F. et Banic, C.M. (2006b). A geoscientific perspective on airborne smelter emissions of metals in the environment: an overview. *Geochemistry: Exploration, environment, analysis*, 6(2-3), 99-109.
- SCIEM. (2015). PAST4 Persona/ Analysis System for Tree ring Research Version 4.3 Instruction Manual. Vienna
- Shotyk, W., Cheburkin, A.K., Appleby, P.G., Fankhauser, A. et Kramers, J.D. (1996). Two thousand years of atmospheric arsenic, antimony, and lead deposition recorded in an ombrotrophic peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland. *Earth and planetary science letters*, 145(1-4), E1-E7.
- Simonetti, A., Gariépy, C., Banic, C.M., Tanabe, R. et Wong, H.K. (2004). Pb isotopic investigation of aircraft-sampled emissions from the Horne smelter

- (Rouyn, Québec): Implications for atmospheric pollution in northeastern North America. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(16), 3285-3294.
- Simonetti, A., Gariépy, C. et Carignan, J. (2000a). Pb and Sr isotopic compositions of snowpack from Quebec, Canada: inferences on the sources and deposition budgets of atmospheric heavy metals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(1), 5-20.
- Simonetti, A., Gariépy, C. et Carignan, J. (2000b). Pb and Sr isotopic evidence for sources of atmospheric heavy metals and their deposition budgets in northeastern North America. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(20), 3439-3452.
- Smith, K.T., Balouet, J.C. et Oudijk, G. (2008). Elemental line scanning of an increment core using EDXRF: From fundamental research to environmental forensics applications. *Dendrochronologia*, 26(3), 157-163.
- Smith, K.T. et Shortle, W.C. (1996). Tree biology and dendrochemistry. *Tree Rings, Environment, and Humanity* (Dean JS, Meko DM, Swetnam TW, eds). Tucson, AZ: Radiocarbon, 629-635.
- Speer, J.H. (2010). *Fundamentals of tree-ring research*. : University of Arizona Press.
- Sturges, W. et Barrie, L. (1989). The use of stable lead 206/207 isotope ratios and elemental composition to discriminate the origins of lead in aerosols at a rural site in eastern Canada. *Atmospheric Environment* (1967), 23(8), 1645-1657.
- Sturges, W.T. et Barrie, L.A. (1987). Lead 206/207 isotope ratios in the atmosphere of North America as tracers of US and Canadian emissions. [Article]. *Nature*, 329(6135), 144-146. Scopus. Récupéré de <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0023466449&partnerID=40&md5=f002362f144d8ef96b416d0d2e78fa03>
- Superville, P.-J., de Winter, N., Phung, A.T., Proix, N., Baeyens, W. et Gao, Y. (2017). Radial metal concentration profiles in trees growing on highly contaminated soils. *Chemosphere*, 172, 80-88.
- Tardif, J. et Bergeron, Y. (1997). Comparative dendroclimatological analysis of two black ash and two white cedar populations from contrasting sites in the Lake

- Duparquet region, northwestern Quebec. *Canadian Journal of Forest Research*, 27(1), 108-116.
- Tommasini, S., Gareth, D.R. et Elliott, T. (2000). Lead isotope composition of tree rings as bio-geochemical tracers of heavy metal pollution: a reconnaissance study from Firenze, Italy. *Applied Geochemistry*, 15, 891-900.
- Vaněk, A., Chraštný, V., Teper, L., Cabala, J., Penížek, V. et Komárek, M. (2011). Distribution of thallium and accompanying metals in tree rings of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) from a smelter-affected area. *Journal of Geochemical Exploration*, 108(1), 73-80.
- Veillette, J. (1997). Le rôle d'un courant de glace tardif dans la déglaciation de la Baie James. *Géographie physique et Quaternaire*, 51(2), 141-161.
- Veron, A., Church, T., Patterson, C., Erel, Y. et Merrill, J. (1992). Continental origin and industrial sources of trace metals in the northwest Atlantic troposphere. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 14(1-4), 339-351.
- Vroblesky, D.A., Yanosky, T.M. et Siegel, F.R. (1992). Increased concentrations of potassium in heartwood of trees in response to groundwater contamination. *Environmental Geology*, 19(2), 71-74.
- Watmough, S.A. (1997). An evaluation of the use of dendrochemical analyses in environmental monitoring. *Environmental Reviews*, 5, 181-201.
- Watmough, S.A. (1999). Monitoring historical changes in soil and atmospheric trace metal levels by dendrochemical analysis. *Environmental Pollution* 106, 391-403.
- Watmough, S.A. et Hutchinson, T.C. (1996). Analysis of tree rings using inductively coupled plasma mass spectrometry to record fluctuations in a metal pollution episode. *Environmental Pollution*, 93(1), 93-102.
- Watmough, S.A. et Hutchinson, T.C. (2003). A Comparison of Temporal Patterns in Trace Metal Concentration in Tree Rings of Four Common European Tree Species Adjacent to a Cu-Cd Refinery. [journal article]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 146(1), 225-241. doi: 10.1023/a:1023952417583 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1023/A:1023952417583>

- Watmough, S.A., Hutchinson, T.C. et Evans, D.R. (1997). Application of Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry in Dendrochemical Analysis. *Environmental Science and Technology*, 31(1), 114-118.
- Weis, D., Kieffer, B., Maerschalk, C., Pretorius, W. et Barling, J. (2005). High-precision Pb-Sr-Nd-Hf isotopic characterization of USGS BHVO-1 and BHVO-2 reference materials. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 6(2).
- Widory, D., Vautour, G. et Poirier, A. (2018). Atmospheric dispersion of trace metals between two smelters: An approach coupling lead, strontium and osmium isotopes from bioindicators. *Ecological Indicators*, 84, 497-506.
- Witte, K.M., Wanty, R.B. et Ridley, W.I. (2004). Engelmann Spruce (*Picea engelmannii*) as a biological monitor of changes in soil metal loading related to past mining activity. *Applied Geochemistry*, 19(9), 1367-1376.
- Woodhead, J.D. et Herigt, J.M. (2000). Pb-isotope analyses of USGS reference materials. *Geostandards Newsletter*, 24(1), 33-38.
- Zuna, M., Mihaljevič, M., Šebek, O., Ettler, V., Handley, M., Navrátil, T. et Goliáš, V. (2011). Recent lead deposition trends in the Czech Republic as recorded by peat bogs and tree rings. *Atmospheric environment*, 45(28), 4950-4958.

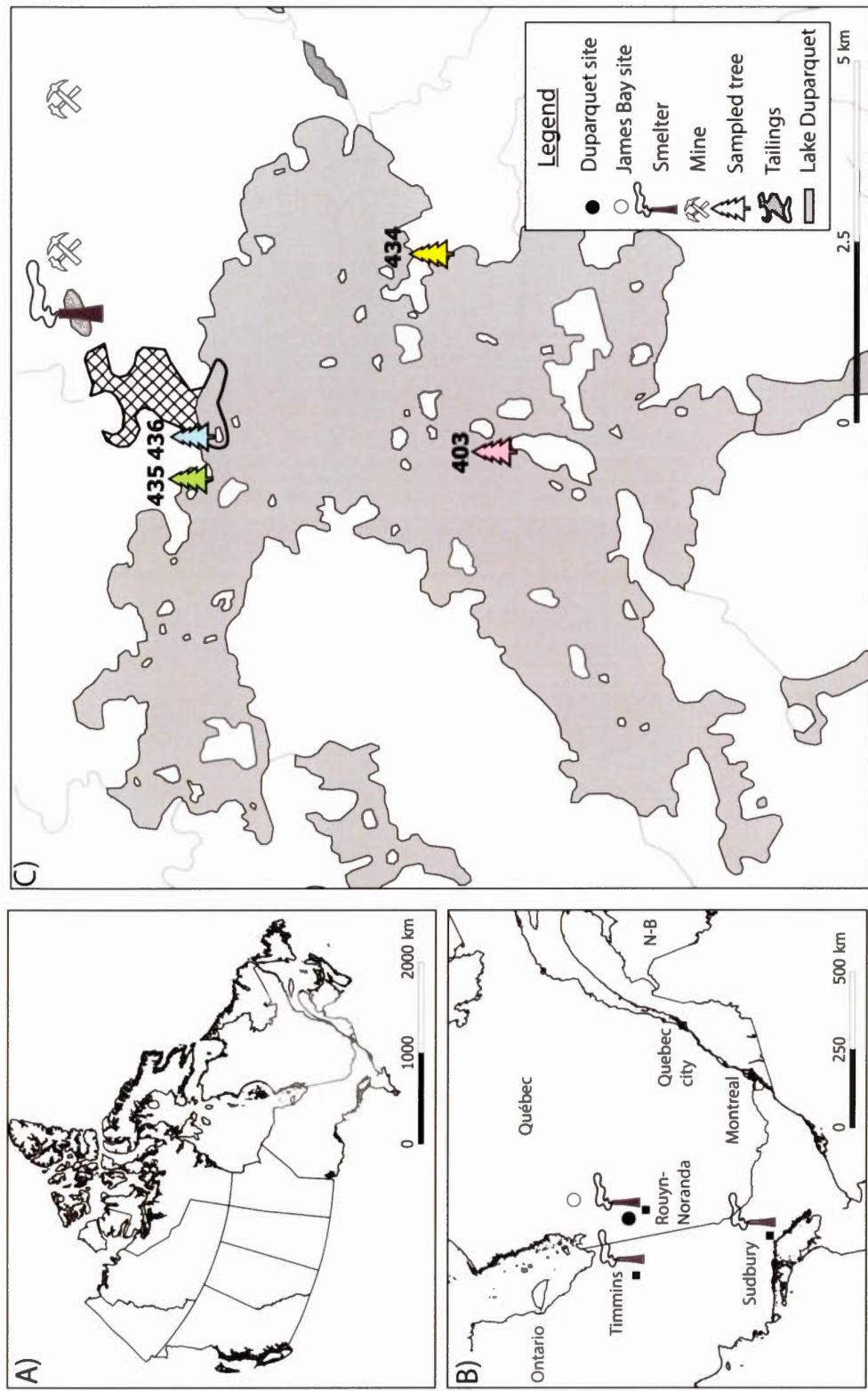


Figure 1.1 Location map of the study area (A) and the James Bay and Duparquet sites as well as regional smelters (inset map B). Locations of the trees selected for dendrogeochemical analysis at the study site (C). Local contamination sources (i.e. Beattie smelter and mine tailings) are also reported. The tailings zone drawn were outlined by Fillion (2009) (see Brousseau *et al.*, 2014).

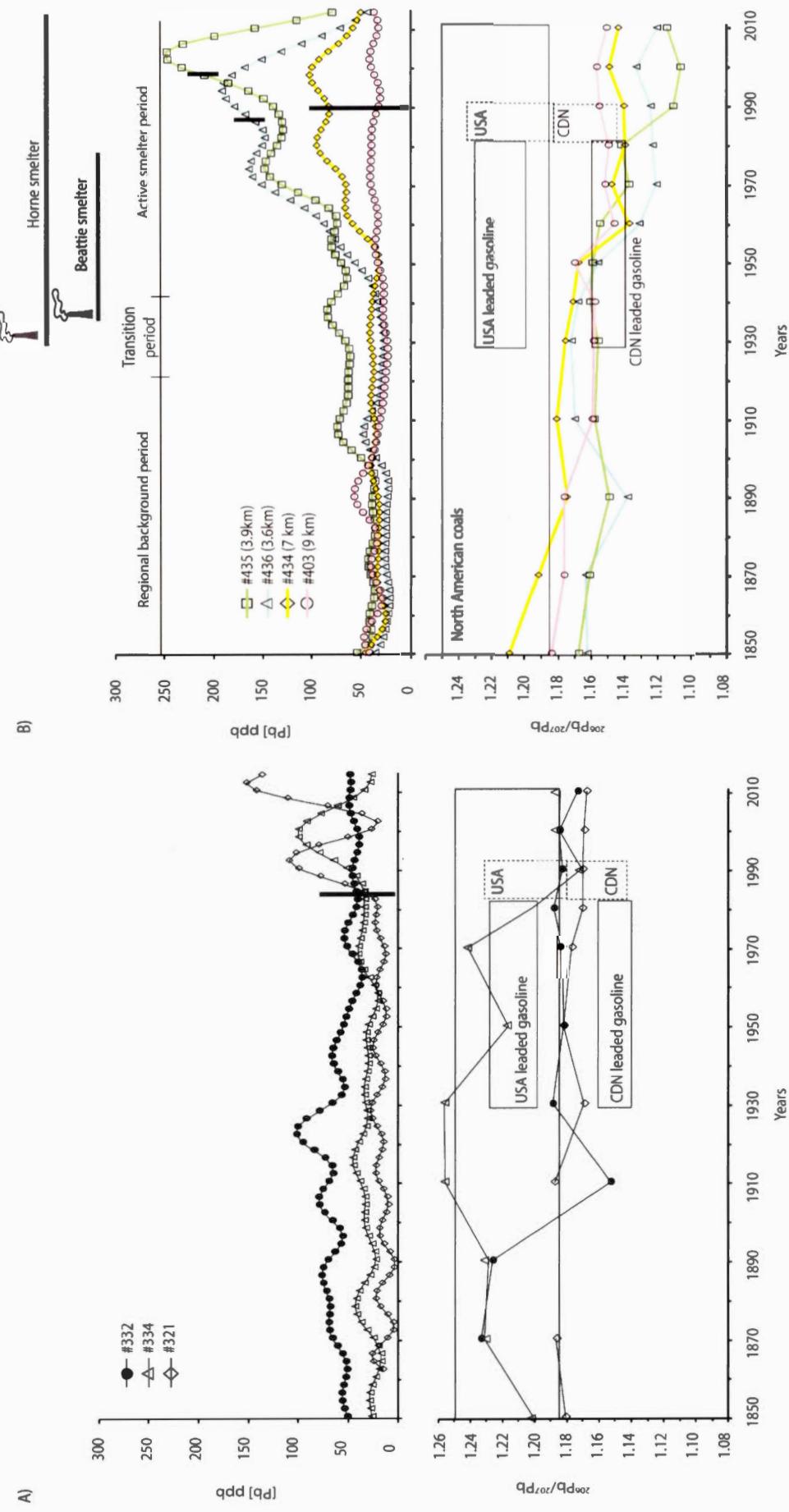


Figure 1.2 Time series of Pb concentrations and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotope ratios in tree rings of the long-lived *Thuja occidentalis* from the two studied sites: (A) James Bay site and (B) Duparquet site in Abitibi. The black rectangles indicate the heartwood-sapwood boundary. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotope ratios from North American coals, USA and CDN aerosols (1982–1986), reflecting lead ores used in gasoline additives (Sturges et Barrie, 1987) are reported (lines) as well as those corresponding to the period after the phasing-out of Pb in gasoline (1994–1999; dashed lines; Bollhöfer et Rosman, 2001).

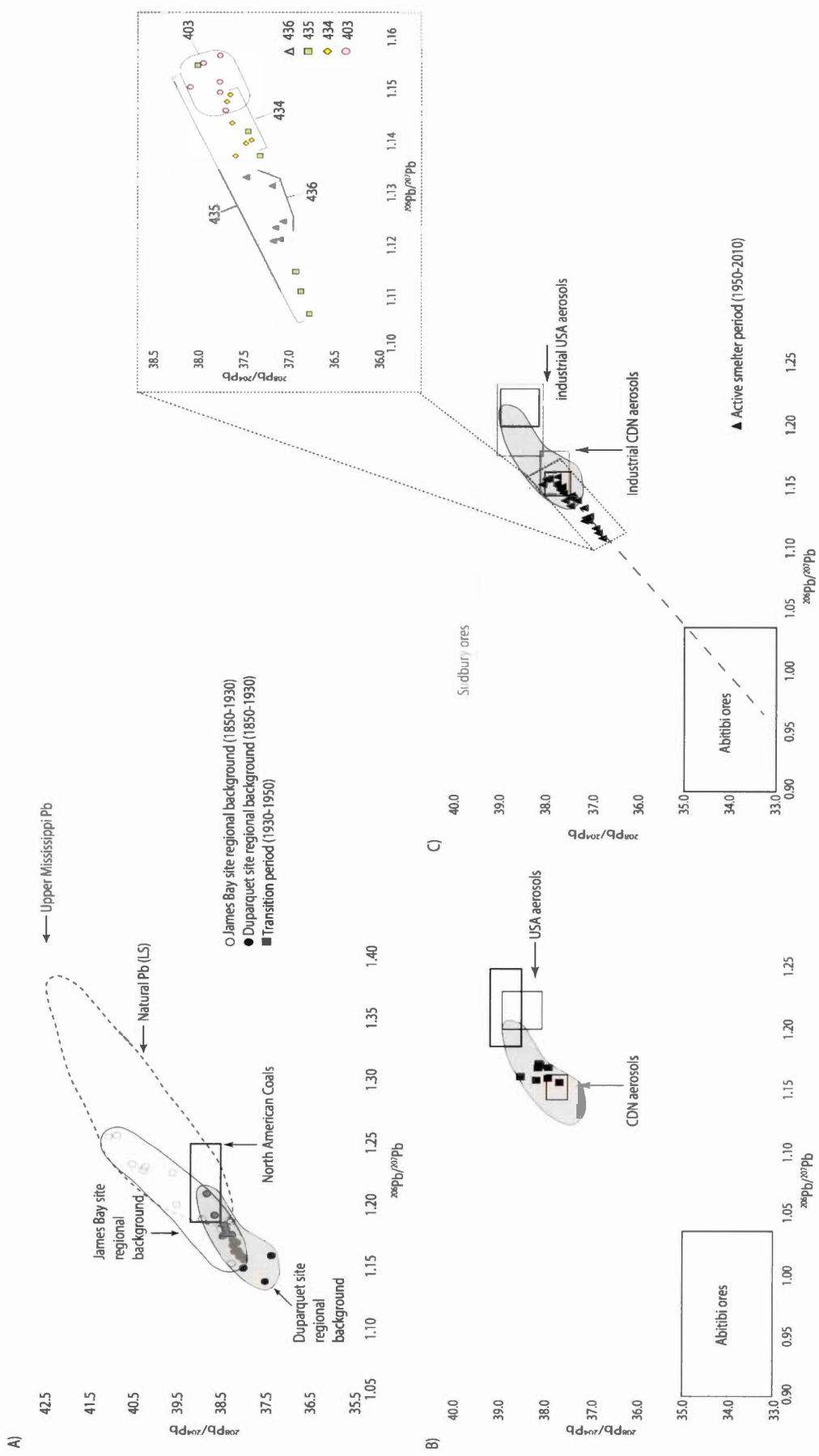


Figure 1.3 Pb isotope ratios time variations in tree rings at the 3 defined periods: A) 1850-1930 regional background period, B) 1930-1950 transition period, and C) 1950-2010 active smelter period. Isotope characteristics of other atmospheric sources of Pb are also reported: Natural Pb from lake sediments (LS) in Northern Québec and Northeastern North-America (Gallion *et al.*, 2005, 2006; Gobeil *et al.*, 2013; Graney *et al.*, 1995) and oligotrophic LS (Carignan et Gariépy, 1995), coal combustion (Chow et Earl, 1972) radiogenic Pb from the Upper Mississippi ores (Sangster *et al.*, 2000), typical USA and CDN aerosols (Sturges et Barrie, 1987, see Graney *et al.*, 1995), USA and CDN industrial aerosols (i.e., after Pb phasing-out) (Bollhöfer et Rosman, 2001), smelter emissions corresponding to the processing of the Archean Abitibi ores (Deloule *et al.*, 1989; Franklin *et al.*, 1993) and sudbury ores (Dickin *et al.*, 1996; Widory *et al.*, 2018).

Table 1.1 Measured lead isotope ratios and concentrations as well as isotope ratios taken from literature.

Natural LS; lake Ontario ¹	39.01	19.06	2.047
Natural LS; lake Despier ²	38.44	18.490	2.070
Natural LS; lake Tantare ³	1.222	40.43	19.00
Natural oligotrophic LS ⁴	1.138	42.32	22.380
North American Coal ¹	1.186-1.250	38.5-39.2	1.891
USA ore use for leaded gasoline ¹	1.20-1.23	38.18-	
CDN ore use for leaded gasoline ¹	1.14-1.16	39.00	
USA aerosols after the phasing-out of leaded gasoline ⁵	1.173-1.231	37.5-38	
CDN aerosols after the phasing-out of leaded gasoline ⁵	1.141-1.177	38.10-	
Abitibi ore: Horne mine (mean) ⁶	0.923	38.9	
Abitibi ore: Manitouwadge deposit (mean) ⁶	0.944	37.50-	
Abitibi ore: Beattie deposit (mean) ⁶	1.031	38.25	
Sudbury ores mean and (range) ⁸	1.055 (0.984-1.197)	33.043	13.293
Timmins ore Kidd creek deposit (mean) ⁶	0.931	36.508 (35.00-39.467)	2.485
Timmins ore KAM KOTIA mine (mean) ⁶	0.917	33.219	13.692
		33.380	13.692
		13.305	2.461
		13.305	2.230
		15.110	
		2.502	

¹Graney et al., 1995 ; ²Gallon et al., 2006; ³Gallon et al., 2005; ⁴Carignan et Gariépy, 1995; ⁵Bolhofer et Rosman, 2001 ⁶Franklin et al., 1993; ⁸Dickins et al., 1996

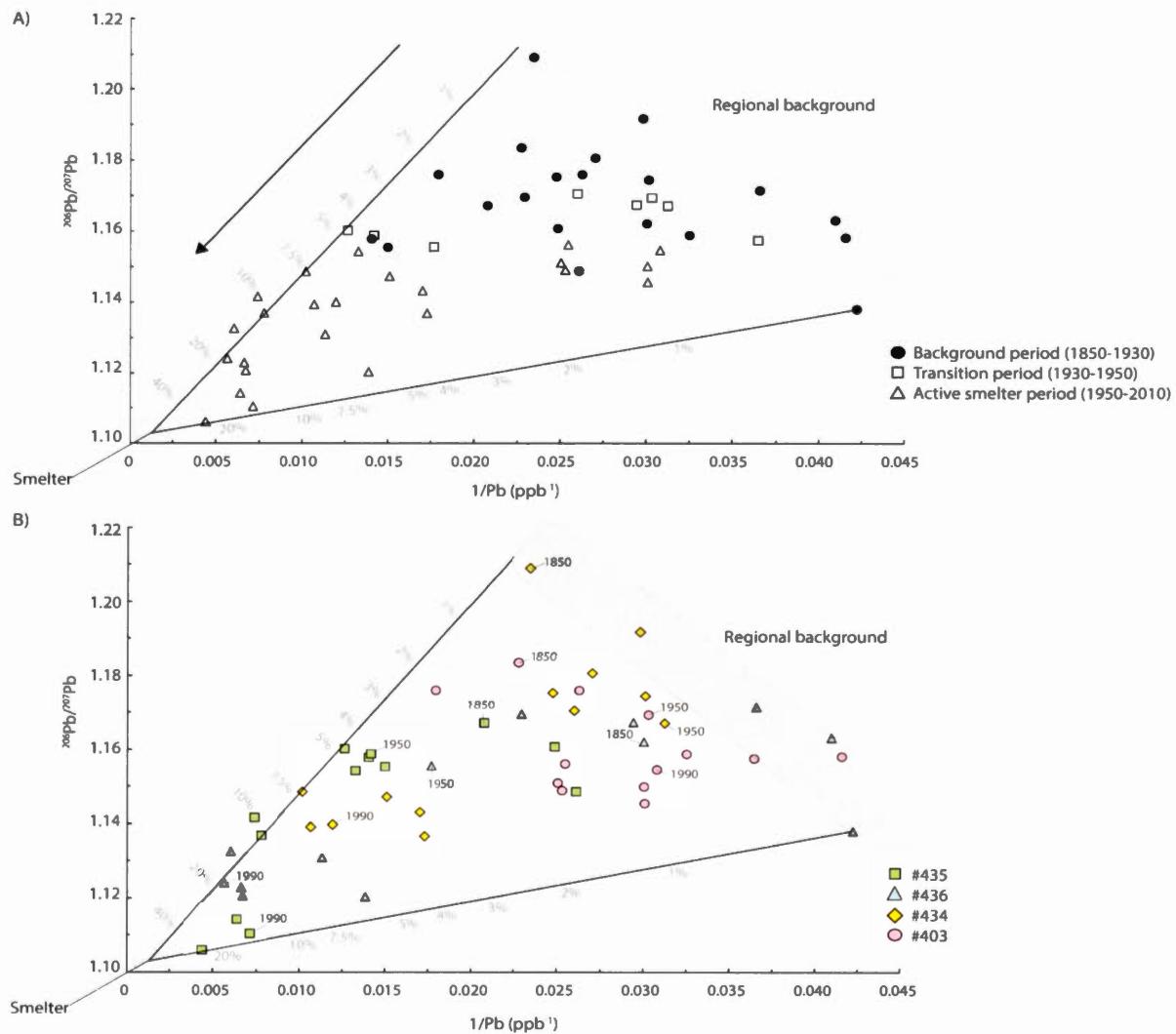


Figure 1.4 Variations of the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. the reciprocal of the Pb concentrations in tree ring samples from the Duparquet site. A) samples are discriminated according to the 3 periods we defined: regional background (1850-1930), transition period (1930-1950) and active smelter period (1950-2010). B) samples are reported as individual trees. Modeled binary mixing relationships are also reported.

CHAPITRE II

OPTIMISATION DE LA STRATÉGIE DE QUANTIFICATION DU PLOMB DANS LES CERNES DE CROISSANCE PAR TECHNIQUE D'ABLATION LASER ICP- MS

2.1 Introduction

Les concentrations d'éléments non essentiels tels que le Pb peuvent être très faibles, de l'ordre de la partie par milliard (ppb), dans les cernes de croissance et les méthodes analytiques doivent être sensibles, fiables et précises. Les méthodes les plus populaires pour analyser les éléments chimiques (traces et majeurs) dans les cernes de croissance emploient la spectrométrie de masse à plasma couplé par induction et quadripôle (Q-ICP-MS) et la spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES) qui nécessitent la mise en solution préalable des échantillons (e.g., Aznar *et al.*, 2008; Cocozza *et al.*, 2016; Doucet *et al.*, 2012; Kirchner *et al.*, 2008; Padilla et Anderson, 2002; Prapaipong *et al.*, 2008; Saint-Laurent *et al.*, 2011; Zuna *et al.*, 2011). Ces techniques analytiques offrent une faible limite de détection (LOD de l'ordre du ppb dans les cernes de croissance) et permettent l'analyse multiélémentaire (Danek *et al.*, 2015; Pozebon *et al.*, 2014). Néanmoins, ces analyses peuvent nécessiter une masse importante de bois (1-2 g; Dinis *et al.*, 2016; Tommasini *et al.*, 2000) et affecter la résolution temporelle d'échantillonnage lorsque plusieurs cernes de croissance

(segment de 2 à 20 cernes; Aznar *et al.*, 2008; Dinis *et al.*, 2016; Doucet *et al.*, 2012; Guyette *et al.*, 1991) doivent être combinés.

2.1.1 La méthode d'ablation laser (LA) ICP-MS

En revanche, la méthode d'ablation laser (LA) ICP-MS sur matrice solide de bois permet de contrecarrer ces limitations en plus d'offrir d'autres avantages. La technique d'ablation laser ICP-MS est quasi non destructive (trous de quelques microns), requiert une préparation minimale des échantillons, offre une excellente LOD (inférieure à 8 ppb pour la majorité des éléments entre le Li et le U dans le bois; Watmough, 1997), nécessite une faible quantité de matériel et permet une grande résolution d'échantillonnage (Limbeck *et al.*, 2015; Russo *et al.*, 2002). Cependant, la grande résolution d'échantillonnage, dictée par la taille du point d'ablation (généralement entre 10 et 100 µm; Pozebon *et al.*, 2014), est sujette à amplifier l'hétérogénéité naturelle de la distribution des éléments dans le bois (Danek *et al.*, 2015; Superville *et al.*, 2017) comparativement à la digestion entière d'une portion d'un ou plusieurs cernes de croissance, qui moyenneraient ces microhétérogénéités. Néanmoins, la principale limitation de cette technique, en particulier lorsqu'elle est appliquée à des matrices biologiques, est liée à la stratégie de calibration qui nécessite un bon appariement entre la matrice du standard et celle de l'échantillon (e.g., topographie de la surface de contact du laser, composition élémentaire régissant l'absorption de l'énergie du laser) afin d'éviter les effets de matrices (e.g., Mokgalaka et Gardea-Torresdey, 2006; Limbeck *et al.*, 2015; Russo *et al.*, 2002). Les effets de matrices associés à la technique LA-ICP-MS peuvent survenir à la fois durant l'échantillonnage par ablation laser ainsi que pendant le transport des aérosols, la vaporisation, l'atomisation et l'ionisation à l'intérieur de l'ICP-MS (fractionnements élémentaire et isotopique) (Günther et Hattendorf, 2005; Limbeck *et al.*, 2005).

2.1.2 Stratégies de quantification par LA-ICP-MS sur matrice solide de bois

Les premiers travaux ayant analysé la composition élémentaire dans les cernes de croissance par LA-ICP-MS ont été publiés dans les années 1990 (e.g., Garbe-Schönberg *et al.*, 1997; Hoffmann *et al.*, 1994, 1997; Watmough *et al.*, 1997, 1998 b). Aucun standard de référence de bois n'étant disponible, différentes stratégies de calibration, impliquant l'utilisation de standards internes et externes ainsi que l'analyse en solution, ont été développées pour réaliser des analyses quantitatives ou semi-quantitatives (Mokgalaka et Gardea-Torresdey, 2006). Les principales stratégies impliquent notamment le développement d'un standard maison de cellulose dopée en éléments chimiques (pastille pressée) à titre de standard externe pour la quantification des éléments dans le bois (e.g., Danek *et al.*, 2015; Hoffmann *et al.*, 1994, 1997; Monticelli *et al.*, 2009; Prohaska *et al.*, 1998; Witte *et al.*, 2004). Certains chercheurs vont préférer employer un standard maison de bois pouvant correspondant à un segment de cerne(s) de croissance (Watmough *et al.*, 1998b), ou bien à une pastille pressée formée à partir de poudre de bois naturel homogénéisée (e.g., Monticelli *et al.*, 2009; Novak *et al.*, 2010). Les concentrations élémentaires des standards solides maisons mesurées par LA-ICP-MS peuvent être validées par l'analyse en solution à l'ICP-MS de ces solides une fois digérés. Récemment, Superville *et al.*, 2017 ont utilisé un standard de référence de carbonate (MACS-1,3) pour la quantification directe des éléments dans le bois par LA-ICP-MS. Le ^{12}C ou ^{13}C sont très couramment employés comme standards internes (les signaux générés sont normalisés par le carbone) pour corriger le taux d'ablation et l'efficacité du transport du plasma (e.g., Butaka et kyser, 2008; Danek *et al.*, 2015; Garbe-Schönberg *et al.*, 1997; Hoffman *et al.*, 1994, 1997; Locosselli *et al.*, 2018; Märten *et al.*, 2015; Monticelli *et al.*, 2009; Perone *et al.*, 2018; Prohaska *et al.*, 1998; Watmough *et al.*, 1997, 1998b; Witte *et al.*, 2004*(^{14}C)). Fréquemment, les auteurs vont procéder à une

calibration externe (e.g., pastille pressée de bois/cellulose) combinée avec la normalisation du signal par un standard interne (ici le carbone) afin d'améliorer la fiabilité de la quantification en corrigeant le changement de l'intensité du signal (e.g., différence d'ablation, transport, efficacité d'ionisation; Limbeck *et al.*, 2005).

Pour notre étude, la méthode LA-ICP-MS a été sélectionnée pour analyser l'évolution temporelle des concentrations en Pb dans les cernes de croissance de *Thuja occidentalis*. Cette méthode s'avère d'intérêt au vu de la très petite taille des cernes de croissance de ces arbres à croissance très lente (e.g., la largeur moyenne des cernes est de 0.36 mm; Archambault et Bergeron, 1992 et les plus petits peuvent avoir une largeur de 0.1mm; Giguère-Croteau *et al.*, 2019). L'objectif du chapitre II a été de tester empiriquement les méthodes de calibration mentionnées plus haut afin de déterminer laquelle est la plus appropriée afin de faire des analyses quantitatives/semi-quantitatives du Pb dans les cernes de croissance de nos thuyas. Pour ce faire, trois stratégies de calibrations seront examinées soit; la normalisation au ^{13}C , l'utilisation d'un standard maison de cellulose ou bien d'un standard référentiel de verre (NIST-SRM612).

2.2 Méthodologie

Tous les détails de la méthodologie concernant les analyses par ablation laser ICP-MS sont traités à la section de l'article présenté au Chapitre I. Par conséquent, seules les informations supplémentaires sont présentées dans la section présente.

2.2.1 Préparation d'un standard de cellulose maison

La cellulose microcristalline en poudre utilisée pour la préparation des pastilles pressées provient de chez Alfa Aesar (# lot 10174236). À l'aide d'une presse

manuelle, une pastille de cellulose pure a été préparée et l'absence de contamination sur cette matrice a été vérifiée par LA-ICP-MS. Un gramme de cellulose en poudre a été mis en suspension dans 10 ml de HNO_3 2% dans un bécher de téflon. La solution a été mélangée au bain à ultrasons pendant 1h00. Ensuite, 1 ml d'une solution multiélémentaire (Inorganic Ventures, solution IV-ICPMS-71A) à 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ a été ajouté à la préparation homogénéisée. Le mélange a de nouveau été mis sous agitation 1h00 et séché à l'air libre. La poudre résiduelle durcie a été moulue et homogénéisée à l'aide d'un mortier et d'une spatule jusqu'à la formation d'une poudre fine. Environ 250-500 mg de cette poudre dopée à 10 ppm a été pressée à l'aide d'une presse manuelle pour former une pastille de cellulose qui sera ensuite employée comme standard de calibration pour les analyses au LA-ICP-MS.

2.2.2 Mesure de la concentration en Pb dans le standard maison de cellulose

Un aliquote de 100 mg de poudre dopée a été digérée afin de déterminer la concentration absolue en Pb du standard maison de cellulose. Dans un bécher de téflon, 2 ml de HNO_3 concentré ultra pur et 200 μl de H_2O_2 30% (grade Ultrex) ont été ajouté à la poudre dopée de cellulose et la solution a été digérée à chaud (110°C) jusqu'à ce que la cellulose ait été complètement digérée (\approx 72h). La solution est ensuite évaporée à sec à 90°C, reprise dans 1 ml de HNO_3 2% et dilué (1/1000) avec de l'eau Milli-Q. Des aliquotes de cette dilution ont été préparées pour l'analyse à ICP-MS (iCAP-Qc; Thermo Finnigan). La digestion de la cellulose en poudre dopée a été réalisée en triplicata. La concentration moyenne en Pb des triplicatas est représentée dans le tableau 2.1. La concentration relative de Pb, quantifiée par LA-ICP-MS à l'aide du standard de verre NIST-SRM612, figure également dans le tableau 2.1. L'homogénéité de la distribution du Pb dans la pastille de cellulose a été

validée, plusieurs trous d'ablations ($n=26$ et $n=33$) ont été réalisés aléatoirement sur la pastille de cellulose (Tableau 2.1).

2.3 Résultats et discussion

2.3.1 Variations du signal du ^{13}C

Le signal du carbone, mesuré simultanément avec plusieurs autres éléments dans les cernes de croissance par LA-ICP-MS, évolue progressivement au cours des différentes sessions analytiques opérées (Figure 2.1). Les séquences analytiques sont montées comme suit; des points d'ablations sont placés chronologiquement (datation calendaire) à partir des cernes récents (année 2014) jusque dans les années 1850 (lamelle de bois, Figure 2.2). Fréquemment, nous observons une augmentation de l'intensité du signal du carbone pendant la session analytique (e.g., échantillon #434, 435; Figure 2.1 A). Cette tendance n'est pourtant pas mise en évidence avec le standard de calibration en verre NIST-SRM612 (résultats non présentés). Ce faisant, nous avons émis l'hypothèse que la variation du signal du ^{13}C pouvait être liée à une proportion différentielle de carbone dans le bois en relation avec un changement de structure, par exemple entre l'aubier et duramen (Lamlom et Savidge, 2003), ou bien due aux conditions environnementales (e.g., changement de l'assimilation du CO_2). Cette hypothèse fut invalidée par les résultats générés durant la seconde mesure du spécimen #435 selon une séquence chronologique inverse d'analyse (Figure 2.1B). Les résultats ont de nouveau démontré une évolution croissante du signal du carbone au cours de la session analytique qui semble donc être associée à un artefact analytique plutôt qu'à un changement de la composition du carbone dans le bois. Frick et Günther (2012) ont questionné l'utilisation répandue du ^{13}C dans la littérature comme standard interne de calibration sur des matrices biologiques. En concomitance

avec les travaux pionniers de Todolí et Mermet (1998), ils ont démontré la difficulté de mesurer avec fiabilité le signal du carbone soulignant le manque de compréhension du comportement complexe du carbone (e.g., espèces carbonatées en phase gazeuse) pendant l'ablation laser. Le carbone est également reconnu pour avoir une énergie de première ionisation significativement supérieure aux autres éléments (Limbeck *et al.*, 2005). De ce fait, un changement, même mineur, des conditions du plasma peut mener à une modification importante de l'intensité du signal du carbone (Frick et Günther, 2012; Resano *et al.*, 2005) pouvant ici appuyer l'instabilité du signal du ^{13}C dénotée. Ainsi, le ^{13}C ne sera pas employé comme standard interne pour la calibration, argumenté par la méconnaissance des causes analytiques (e.g., vaporisation, ionisation) du phénomène observé et le manque de fiabilité des données générées pour cet élément.

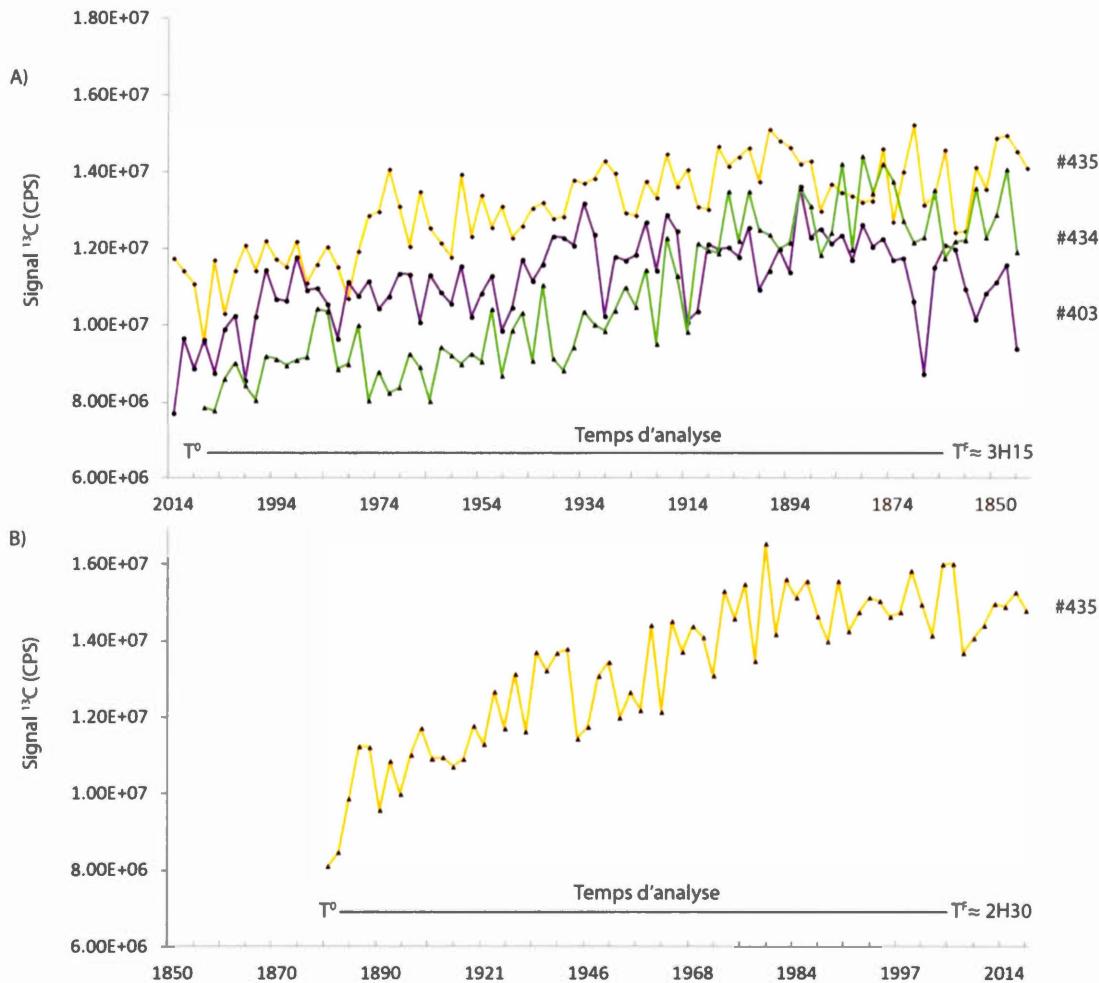


Figure 2.1 Séries temporelles de l'évolution du signal du ^{13}C au cours des sessions analytiques, mesuré dans les cernes de croissance de thuyas par LA-ICP-MS. Les séquences analytiques des courbes du ^{13}C en A) pour les échantillons (#403, 434, 435) débutent dans les années 2014-2008 et se terminent en 1850. La courbe du ^{13}C en B) exprime à nouveau l'évolution du signal du ^{13}C pour l'échantillon #435, mais cette fois selon une séquence analytique inverse (i.e., 1850 → 2014).

2.3.2 Standard de cellulose dopée

L'utilisation d'un standard de cellulose maison a été testée pour la calibration quantitative du Pb par LA-ICP-MS dans une matrice de bois. La concentration relative en Pb du standard de cellulose maison obtenue par ablation laser ICP-MS, calibrée avec le standard de référence NIST-SRM612, a été comparée à la valeur mesurée par une méthode complémentaire d'analyse en solution à ICP-MS (Tableau 2.1). La quantification relative du Pb par méthode LA-ICP-MS sur la pastille pressée de cellulose est reproductible entre les deux séquences analytiques; $[Pb] = 25,5 \pm 2,58$ et $27,9 \pm 2,21$ (Tableau 2.1). Néanmoins, la concentration relative déterminée sur matrice solide par ablation laser (moyenne de 26,7 ppm) est surestimée par rapport à la valeur évaluée en solution (9,8 ppm) et connue (standard dopé à 10 ppm). La surestimation importante de la teneur en Pb par la méthode de LA-ICP-MS peut être expliquée par une différenciation de masse ablatée entre le standard de verre et la poudre de cellulose. En effet, la différence de l'interaction entre le faisceau laser et la surface de contact des deux matrices; de verre (SRM612) et poudre pressée (cellulose) ayant des propriétés distinctes (e.g., absorption, réflectivité, conductivité thermique, cohésion) est susceptible de modifier la quantité de matière/analyte pulvérisée et détectée par le plasma (Limbeck *et al.*, 2015). Ainsi, il est possible de supposer que le processus d'ablation lui-même, opéré selon les mêmes paramètres, est susceptible de mobiliser une quantité supérieure de matière, en déstabilisant de la poudre sur une surface plus grande que celle du spot laser. En effet, la poudre compactée de manière imparfaite par rapport à des matrices dures (e.g., verre/roche/minéraux) pourra être aspirée par le système laser (effet aspirateur) générant ici un biais analytique.

Tableau 2.1 Concentration en Pb dans un standard de cellulose dopée (10 ppm) mesurée par ablation laser (ICP-MS) et mise en solution (ICP-MS).

	Ablation laser	Digestion acide	
	Séquence #1 [Pb] $\pm 2\sigma$ (CV% n=33)	Séquence #2 [Pb] $\pm 2\sigma$ CV% n=26	Séquence #1 [Pb] $\pm 2\sigma$ (CV% n=3)
Pastille pressée de cellulose (blanc)	0,0126 \pm 0,029	-	0,0020 \pm 0,0004
Pastille standard de cellulose (10 ppm)	27,93 \pm 2,21 (24,47%)	25,43 \pm 2,58 (28,17%)	9,758 \pm 0,133 (1,36%)

Trois aliquotes du standard de cellulose maison dopé (10 ppm) ont été digérées et analysées par ICP-MS. La concentration moyenne des trois aliquotes est représentée. L'écart-type relatif ou coefficient de variation (RSD ou CV) correspond à l'écart-type normalisé à la moyenne. L'homogénéité de la distribution du Pb (CV%) dans la pastille standard de cellulose a été analysée au cours des deux séquences analytiques (n=26 et 33) par LA-ICP-MS. Le standard NIST-SRM 612 a été utilisé comme standard de calibration pour la concentration en Pb dans le standard solide de cellulose.

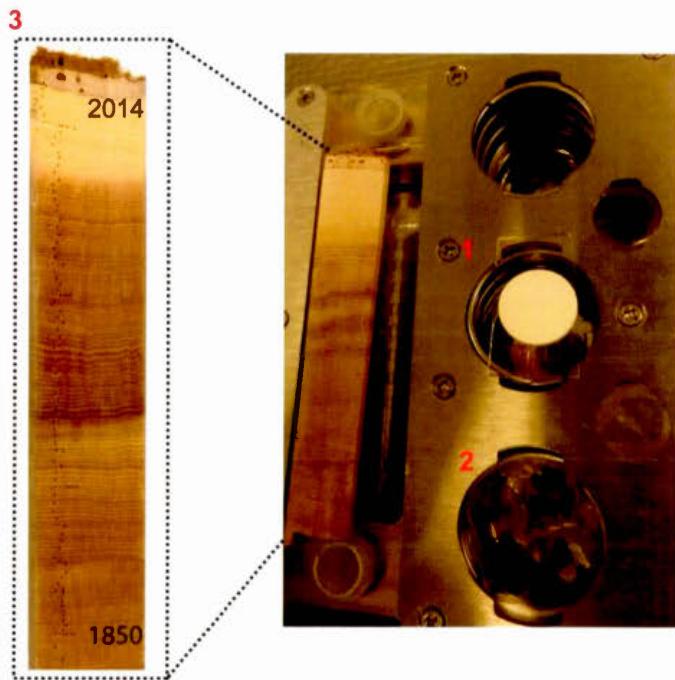


Figure 2.2 Dispositif utilisé pour l’ablation laser présentant une pastille standard de cellulose en poudre (1), un standard de référence en verre (NIST-SRM612) et (3) un échantillon de bois (lamelle de bois de thuya occidental) montés sur le support de la chambre d’ablation.

2.3.3 Sélection du standard de verre NIST-SRM612

Cette dernière observation relativement à l’invalidité de la teneur en Pb mesuré par ablation laser (ICP-MS) dans le standard de cellulose, calibré à partir du standard de verre SRM612, démontre vraisemblablement l’importance de sélectionner des matrices ayant des propriétés structurales et chimiques le plus similaires possible. La bonne correspondance du comportement des matrices à l’ablation laser limite les

artéfacts analytiques et assure la validité des analyses quantitatives (Günther et Hattendorf, 2005; Mokgalaka *et al.*, 2006; Pozebon *et al.*, 2014).

En fonction des propriétés structurales, basées sur la dureté des matrices, nous avons déterminé que la réponse du thuya occidental au processus d'ablation était davantage comparable à celle du standard de verre en comparaison avec celle du standard de cellulose en poudre pressée. Par ailleurs, nous reconnaissons la possibilité de biais analytiques liés aux effets de matrice durant la vaporisation, le transport des aérosols, l'atomisation ou l'ionisation (e.g., Günther et Hattendorf, 2005; Limbeck *et al.*, 2005; Pozebon *et al.*, 2014) notamment engendrés par les différences importantes dans la composition des matrices (verre vs bois). Néanmoins, ces biais analytiques nous apparaissent moins importants comparativement à la fluctuation de quantité de matière échantillonnée à l'ablation. Noter que ce biais relié aux taux d'ablation apparent et au transport jusqu'au plasma est normalement corrigé à l'aide du ^{13}C , qui dans notre cas ne s'est pas révélé être un standard interne fiable. Pour ces raisons, nous avons préféré l'utilisation du standard de référence de verre (NIST-SRM612) pour la calibration semi-quantitative du Pb dans les cernes de thuyas.

2.3.4 Distribution intracerne du Pb

La validité des analyses quantitatives par ablation laser sur matrice solide dépend également de la distribution homogène de l'analyte(s) d'intérêt dans les matrices (Frick et Günther, 2012). Cette dernière condition n'est pas toujours respectée avec les échantillons de cernes d'arbres, la structure anatomique variable du bois (taux de lignine, densité, dimensions des pores; Perone *et al.*, 2018; Watmough, 1997) peut influencer la distribution des éléments et entraîner une réponse variable pendant le processus d'ablation. Le *Thuja occidentalis* s'est révélé être une matrice biologique

qui se prête bien à la technique d'ablation laser en raison de ces propriétés anatomiques plus uniformes et simples communément observée chez les conifères (Danek *et al.*, 2015). L'ablation laser sur cette matrice de bois de thuyas produit des cratères de formes régulières et reproductibles. À l'inverse, une réponse variable à l'ablation avait précédemment été mise en évidence, lors d'essais sur un feuillu tel que le frêne (*Fraxinus pennsylvanica*), par des trous d'ablation irréguliers dus aux larges différences structurales du bois (espèce à zone poreuse, larges vaisseaux distincts dans le bois initial; Speer, 2010). La distribution du Pb dans les cernes de thuyas a été vérifiée, trois points d'ablation ont été réalisés à l'intérieur d'un même cerne sur un total de 20 cernes sélectionnés aléatoirement. Un coefficient de variation moyen relativement faible de 25% a été calculé (résultats non présentés). Ces résultats concordent avec les travaux de Danek *et al.*, (2015) où une variation moyenne intracerne du Pb (CV%) de 38.7, 39.9 et 19.7 % a été mesurée sur trois essences d'arbres différentes, respectivement; épinette noire (*Picea mariana*), l'orme (*Ulmus sp.*) et le marronnier commun (*Aesculus hippocastanum L.*).

La technique d'ablation en trait continu (raster), opérée dans l'axe radial (parallèle aux cernes de croissance) d'un cerne, permet d'apprécier fidèlement la variabilité intracerne (e.g., différences structurales entre le bois initial et final) (Danek *et al.*, 2015). Néanmoins, sachant que la distribution du Pb dans les cernes de thuyas est relativement homogène, nous avons préféré sélectionner la technique classique d'échantillonnage par points d'ablations, ciblé dans le bois initial d'un cerne, afin de faciliter l'interprétation des données générées (i.e., précision de la chronologie calendaire, focalisation constante de la caméra, simplicité du jeu de données générées). Par ailleurs, la figure A.1 de l'annexe A, illustrant les séries temporelles des [Pb] et la gamme de valeurs comprises dans l'intervalle de confiance, reflète bien la variabilité de la distribution du Pb dans les cernes de thuyas. Bien qu'il y ait une

dispersion des données, la valeur moyenne des concentrations en Pb reste représentative et les tendances affichées par les arbres individuels ne sont pas masquées. Ces résultats soutiennent la fiabilité de la technique sélectionnée (semi-quantitative) par ablation laser opérée en mode point d'ablation avec une matrice échantillon de thuya occidental.

2.4 Conclusion

En conclusion, les différents tests d'ablation laser sur des matrices biologiques de cellulose pressées et de bois (frêne, thuyas) ont révélé des comportements variables selon l'homogénéité structurale de la matrice et sa densité pouvant influencer la quantité de matière pulvérisée et biaiser les valeurs des concentrations calculées ($\mu\text{g Pb/g}$ de matière). En fonction de ces caractéristiques anatomiques, le thuya occidental présente une bonne réponse à l'ablation et la variabilité intracerne du Pb est relativement faible ($\text{CV} \approx 25\%$). Le choix de l'essence d'arbre et de la méthode d'échantillonnage (point d'analyse discret (*spot*) vs balayage linéaire (*raster*)) doit être sélectionné stratégiquement selon les objectifs de l'étude, le temps et les coûts d'analyse et doit tenir compte de la distribution intracerne de l'élément(s) étudié. Enfin, il faut être prudent lors de la sélection d'un standard de normalisation afin de s'assurer d'un maximum de similitude dans la réponse à l'ablation entre les matrices. Dans la présente étude, la stratégie de calibration la plus appropriée n'est pas entièrement quantitative et implique la sélection du standard de verre NIST-SRM612. Contrairement à la majorité des auteurs, nous n'avons pas employé un standard maison de cellulose, ni même le ^{13}C comme standard interne en raison du manque de fiabilité analytique de sa mesure. En accord avec certains auteurs (e.g., Butaka et Kyser, 2008; Burnet *et al.*, 2007; Locosselli *et al.*, 2018; Perone *et al.*, 2018) et motivé par l'absence de standard quantitatif approprié, nous avons préféré miser

davantage sur l'interprétation des tendances temporelles du Pb (teneurs relatives) accumulé dans les cernes de croissance plutôt que sur les valeurs absolues des concentrations.

2.5 Références

- Archambault, S. et Bergeron, Y. (1992). An 802-year tree-ring chronology from the Quebec boreal forest. *Canadian Journal of Forest Research*, 22(5), 674-682.
- Aznar, J.C., Richer-Laflèche, M., Bégin, C. et Rodrigue, R. (2008). Spatiotemporal reconstruction of lead contamination using tree rings and organic soil layers. [Article]. *Science of the Total Environment*, 407(1), 233-241. doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.09.044 Scopus. Récupéré de <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-56249107214&doi=10.1016%2f.scitotenv.2008.09.044&partnerID=40&md5=4784e50fa925746c0513f34a28b47549>
- Bukata, A.R. et Kyser, T.K. (2008). Tree-ring elemental concentrations in oak do not necessarily passively record changes in bioavailability. [Article]. *Science of the Total Environment*, 390(1), 275-286. doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.09.005 Scopus. Récupéré de <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-36549052994&doi=10.1016%2f.scitotenv.2007.09.005&partnerID=40&md5=9137e6aeaa17c33224ce18f283989f0a>
- Cocozza, C., Ravera, S., Cherubini, P., Lombardi, F., Marchetti, M. et Tognetti, R. (2016). Integrated biomonitoring of airborne pollutants over space and time using tree rings, bark, leaves and epiphytic lichens. *Urban Forestry & Urban Greening*, 17, 177-191.
- Danek, M., Bell, T. et Laroque, C.P. (2015). Some considerations in the reconstruction of lead levels using laser ablation: lessons from the design stage of dendrochemistry study, St. John's, Canada. *Geochronometria*, 42(1).
- Dinis, L., Savard, M.M., Gammon, P., Bégin, C. et Vaive, J. (2016). Influence of climatic conditions and industrial emissions on spruce tree-ring Pb isotopes

- analyzed at ppb concentrations in the Athabasca oil sands region. *Dendrochronologia*, 37, 96-106.
- Doucet, A., Savard, M.M., Bégin, C., Marion, J., Smirnoff, A. et Ouarda, T.B.M.J. (2012). Combining tree-ring metal concentrations and lead, carbon and oxygen isotopes to reconstruct peri-urban atmospheric pollution. *Tellus B*, 64(0). doi: 10.3402/tellusb.v64i0.19005
- Frick, D.A. et Günther, D. (2012). Fundamental studies on the ablation behaviour of carbon in LA-ICP-MS with respect to the suitability as internal standard. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27(8), 1294-1303.
- Garbe-Schönberg, C.-D., Reimann, C. et Pavlov, V. (1997). Laser ablation ICP-MS analyses of tree-ring profiles in pine and birch from N Norway and NW Russia—a reliable record of the pollution history of the area? *Environmental Geology*, 32(1), 9-16.
- Günther, D. et Hattendorf, B. (2005). Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24(3), 255-265.
- Guyette, R.P., Cutter, B.E. et Henderson, G.S. (1991). Long-term correlations between mining activity and levels of lead and cadmium in tree-rings of eastern red-cedar. *Journal of Environmental Quality*, 20(1), 146-150.
- Hoffmann, E., Lüdke, C. et Scholze, H. (1997). Is laser-ablation-ICP-MS an alternative to solution analysis of solid samples? *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 359, 394-398.
- Hoffmann, E., Lüdke, C., Scholze, H. et Stephanowitz, H. (1994). Analytical investigations of tree rings by laser ablation ICP-MS. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 350(4), 253-259.
- Kirchner, P., Biondi, F., Edwards, R. et McConnell, J.R. (2008). Variability of trace metal concentrations in Jeffrey pine (*Pinus jeffreyi*) tree rings from the Tahoe Basin, California, USA. *Journal of forest research*, 13(6), 347-356.
- Lamlom, S.H. et Savidge, R.A. (2003). A reassessment of carbon content in wood: variation within and between 41 North American species. *Biomass and Bioenergy*, 25(4), 381-388. doi: [https://doi.org/10.1016/S0961-9530\(03\)00031-7](https://doi.org/10.1016/S0961-9530(03)00031-7)

9534(03)00033-3 Récupéré de
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953403000333>

- Limbeck, A., Galler, P., Bonta, M., Bauer, G., Nischkauer, W. et Vanhaecke, F. (2015). Recent advances in quantitative LA-ICP-MS analysis: challenges and solutions in the life sciences and environmental chemistry. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 407(22), 6593-6617.
- Locosselli, G.M., Chacón-Madrid, K., Arruda, M.A.Z., de Camargo, E.P., Moreira, T.C.L., de André, C.D.S., de André, P.A., Singer, J.M., Saldiva, P.H.N. et Buckeridge, M.S. (2018). Tree rings reveal the reduction of Cd, Cu, Ni and Pb pollution in the central region of São Paulo, Brazil. *Environmental Pollution*, 242, 320-328.
- Märten, A., Berger, D., Köhler, M. et Merten, D. (2015). The dendroanalysis of oak trees as a method of biomonitoring past and recent contamination in an area influenced by uranium mining. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(24), 19417-19425.
- Mokgalaka, N. et Gardea-Torresdey, J. (2006). Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: principles and applications. *Applied Spectroscopy Reviews*, 41(2), 131-150.
- Monticelli, D., Di Iorio, A., Ciceri, E., Castelletti, A. et Dossi, C. (2009). Tree ring microanalysis by LA-ICP-MS for environmental monitoring: validation or refutation? Two case histories. *Microchimica Acta*, 164(1-2), 139-148.
- Novak, M., Mikova, J., Krachler, M., Kosler, J., Erbanova, L., Prechova, E., Jackova, I. et Fottova, D. (2010). Radial distribution of lead and lead isotopes in stem wood of Norway spruce: A reliable archive of pollution trends in Central Europe. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(15), 4207-4218. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2010.04.059> Récupéré de //www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703710002449
- Padilla, K.L. et Anderson, K.A. (2002). Trace element concentration in tree-rings biomonitoring centuries of environmental change. *Chemosphere*, 49(6), 575-585.
- Perone, A., Cocozza, C., Cherubini, P., Bachmann, O., Guillong, M., Lasserre, B., Marchetti, M. et Tognetti, R. (2018). Oak tree-rings record spatial-temporal

- pollution trends from different sources in Terni (Central Italy). *Environmental Pollution*, 233, 278-289.
- Pozebon, D., Scheffler, G.L., Dressler, V.L. et Nunes, M.A. (2014). Review of the applications of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) to the analysis of biological samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(12), 2204-2228.
- Prapaipong, P., Enssle, C.W., Morris, J.D., Shock, E.L. et Lindvall, R.E. (2008). Rapid transport of anthropogenic lead through soils in southeast Missouri. *Applied Geochemistry*, 23(8), 2156-2170.
- Prohaska, T., Stadlbauer, C., Wimmer, R., Stedingeder, G., Latkoczy, C., Hoffmann, E. et Stephanowitz, H. (1998). Investigation of element variability in tree rings of young Norway spruce by laser-ablation-ICPMS. *Science of the Total Environment*, 219(1), 29-39.
- Resano, M., Garcia-Ruiz, E. et Vanhaecke, F. (2005). Laser ablation-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry for the multi-element analysis of polymers. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 60(11), 1472-1481.
- Russo, R.E., Mao, X., Liu, H., Gonzalez, J. et Mao, S.S. (2002). Laser ablation in analytical chemistry—a review. *Talanta*, 57(3), 425-451.
- Saint-Laurent, D., Duplessis, P., St-Laurent, J. et Lavoie, L. (2011). Reconstructing contamination events on riverbanks in southern Québec using dendrochronology and dendrochemical methods. [Article]. *Dendrochronologia*, 29(1), 31-40. doi: 10.1016/j.dendro.2010.08.005 Scopus. Récupéré de <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-78650261332&doi=10.1016%2fj.dendro.2010.08.005&partnerID=40&md5=de1c58d7b61804d0806ff4c9ef84cb0>
- Superville, P.-J., de Winter, N., Phung, A.T., Proix, N., Baeyens, W. et Gao, Y. (2017). Radial metal concentration profiles in trees growing on highly contaminated soils. *Chemosphere*, 172, 80-88.
- Todolí, J.-L. et Mermet, J.-M. (1998). Study of polymer ablation products obtained by ultraviolet laser ablation—inductively coupled plasma atomic emission

- spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 53(12), 1645-1656.
- Tommasini, S., Gareth, D.R. et Elliott, T. (2000). Lead isotope composition of tree rings as bio-geochemical tracers of heavy metal pollution: a reconnaissance study from Firenze, Italy. *Applied Geochemistry*, 15, 891-900.
- Watmough, S.A. (1997). An evaluation of the use of dendrochemical analyses in environmental monitoring. *Environmental Reviews*, 5, 181-201.
- Watmough, S.A., Hutchinson, T.C. et Evans, D.R. (1997). Application of Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry in Dendrochemical Analysis. *Environmental Science and Technology*, 31(1), 114-118.
- Watmough, S.A., Hutchinson, T.C. et Evans, D.R. (1998 b). Development of Solid Calibration Standards for Trace Elemental Analyses of Tree Rings by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Environmental Science and Technology*, 32, 2185-2190.
- Witte, K.M., Wanty, R.B. et Ridley, W.I. (2004). Engelmann Spruce (*Picea engelmannii*) as a biological monitor of changes in soil metal loading related to past mining activity. *Applied Geochemistry*, 19(9), 1367-1376.
- Zuna, M., Mihaljevič, M., Šebek, O., Ettler, V., Handley, M., Navrátil, T. et Goliáš, V. (2011). Recent lead deposition trends in the Czech Republic as recorded by peat bogs and tree rings. *Atmospheric environment*, 45(28), 4950-4958.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

L'objectif principal de cette recherche était de reconstituer les perturbations environnementales survenues au lac Duparquet dans un contexte d'une source ponctuelle de pollution reliée à la fonderie Beattie et des activités minières régionales. À cette fin, les cernes de croissance de *Thuja occidentalis* à grandes longévités ont été employés comme indicateurs. De longues séries chronologiques de 1850 à 2014 des concentrations en Pb ont d'abord été produites afin d'étudier les tendances potentiellement associées à un changement des apports atmosphériques en Pb. Dans un second temps, les rapports isotopiques ont été analysés pour la même période à des intervalles temporels différents (tous les 10 ans vs 20 ans) selon les tendances des concentrations en Pb observées. Les longues séries temporelles des concentrations et des rapports isotopiques en Pb produites ont permis de bien discriminer et d'identifier les sources majoritaires de Pb assimilés par les arbres, et d'étudier l'évolution temporelle de leurs contributions. Les séries dendrogéochimiques ont été comparées à celles d'un site de contrôle, présumé non-contaminé, en Baie-James. L'ensemble de ces résultats ont été présentés dans le chapitre I. Le chapitre II expose le développement de méthode réalisé afin de mesurer avec fiabilité les concentrations en Pb dans les cernes de croissance de thuyas par méthode directe d'ablation laser (LA) ICP-MS.

Cette étude a permis de confirmer que les vieux *Thuja occidentalis* croissant à Duparquet sont directement affectés par les activités des fonderies environnantes dont celles de la fonderie Beattie. Les séries chronologiques des concentrations en Pb et

des rapports isotopiques reconstituées à partir des cernes de croissance de *Thuja occidentalis* confirment que les arbres au site Duparquet ont enregistré un apport significatif de Pb anthropique suite à la mise en service des fonderies dans la région. Les tendances des profils dendrogéochimiques en Pb établi nous ont permis de distinguer trois périodes : i) La période du bruit de fond allant de 1850 à 1930. ii) La période de transition allant de 1930 à 1950. iii) La période active des fonderies allant de 1950 à 2010.

Durant la période du bruit de fond (i.e., période préindustrielle), les concentrations en Pb sont relativement faibles (en moyenne entre 20 et 40 ppb) et les rapports isotopiques indiquent un apport en Pb dominé par la composante naturelle pour les deux sites à l'étude. Par ailleurs, nos résultats ont démontré que la gamme de variation isotopique du bruit de fond était relativement étendue et distincte entre les sites, de même qu'au sein des arbres individuels pour un même site. La variabilité de la signature isotopique du bruit de fond observée dans la présente étude reflète la nature spécifique du bruit de fond selon les différentes sources et les processus impliqués dans la séquestration du Pb au sein du réservoir terrigène (Graney *et al.*, 1995). Dans la présente recherche, les longues séries chronologiques obtenues nous ont d'abord permis de caractériser localement la signature spécifique du bruit de fond pour chacun des sites à l'étude durant la période préindustrielle. Ceci nous a permis dans un second temps d'évaluer fidèlement l'évolution temporelle de la signature isotopique affectée par les perturbations anthropiques qui ont suivi dans la région.

La période de transition allant de 1930 à 1950 coïncide avec l'implémentation des fonderies Beattie (Duparquet) et Horne (Rouyn-Noranda). En général, les concentrations en Pb dans les cernes datés à cette période au site Duparquet ne montrent aucun changement notable par rapport à la période du bruit de fond. Les caractéristiques isotopiques des cernes correspondant à cette période ne permettent

pas de confirmer sans ambiguïté l'impact des activités des fonderies environnantes. Le jeu de données isotopiques de cette période suggère plutôt que les sources possibles de Pb enregistrées dans les cernes sont le Pb naturel et la combustion de l'essence plombée canadienne.

C'est à partir de 1950 durant la période active des fonderies que le budget en Pb incorporé par les arbres au site Duparquet est contrôlé par les émissions atmosphériques provenant des fonderies (i.e., Beattie, Horne). En effet, durant cette période, les concentrations en Pb dans les cernes d'arbres au site Duparquet montrent un accroissement marqué d'environ 2.5 à 5.5 fois, comparativement à la période du bruit de fond. Ce changement majeur est couplé avec une diminution des rapports isotopiques ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1.11$). La signature isotopique des cernes datés à cette période serait influencée par les émissions atmosphériques des fonderies (Beattie et Horne) traitant des minéraux archéens de la ceinture verte de l'Abitibi ayant des signatures isotopiques non radiogéniques ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1.05$; Deloule *et al.*, 1989; Franklin *et al.*, 1983) qui contraste avec toutes les autres sources d'émissions.

Par ailleurs, l'analyse du diagramme de mélange ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $1/\text{[Pb]}$) a démontré la présence de 2 pôles majoritaires correspondant : i) Aux émissions atmosphériques des fonderies locales et ii) Au bruit de fond, caractérisé par une large gamme de variations isotopiques selon les spécificités géologiques locales des sites de croissances des arbres étudiés. Les relations de mélange pour ces 2 pôles ont été modélisées afin d'estimer leurs contributions correspondantes pour chaque échantillon de cernes de croissance. Les résultats ont révélé que durant la période de transition, les arbres commencent à enregistrer l'impact des émissions atmosphériques des fonderies, mais cette contribution reste toujours inférieure à 5%, ce qui vient appuyer nos conclusions précédentes. D'autre part, durant la période

active des fonderies, la contribution des émissions en Pb provenant des fonderies locales devient significative, et varie entre 5 et 40% du budget total en Pb enregistré par les cernes.

Bien que nous ayons identifié les activités des fonderies comme l'un des principaux pôles responsables de la présence de Pb anthropique dans les cernes de nos arbres à partir des années 1950, il est difficile de distinguer l'influence des deux fonderies (i.e., Beattie, Horne) au site Duparquet. Ces fonderies traitent toutes des minéraux archéens d'Abitibi caractérisés par des rapports isotopiques non radiogéniques similaires ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1.05$; Deloule *et al.*, 1989; Franklin *et al.*, 1983). Des représentations graphiques en 3 dimensions d'un diagramme Pb-Pb ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ VS $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) des échantillons de cernes d'arbres datés entre 1850 et 2010 au site Duparquet et des minéraux des mines Beattie et Horne ont été modélisées (Annexe B, Figure A.2) afin d'aider à l'identification et à la discrimination de l'apport en Pb provenant de ces sources. Cependant, ces représentations graphiques ne permettent pas de distinguer l'influence de l'une ou l'autre des fonderies et suggèrent plutôt un mélange de ces sources. De futures analyses isotopiques en Pb pourraient être menées sur des minéraux traités par les fonderies, notamment ceux de la mine Beattie. Les rapports isotopiques en Pb des minéraux exploités à la mine Beattie (e.g., pyrite, arsénopyrite, galène, sphalérite) sont très peu documentés dans la littérature (Franklin *et al.*, 1983). Ces analyses isotopiques permettront de juger si les gammes de variation isotopiques des pôles des fonderies (Beattie, Horne) peuvent bel et bien être distinguables aux précisions analytiques des instruments de mesure.

Néanmoins, nos résultats suggèrent que la fonderie Beattie serait une source non-négligeable d'émission atmosphérique en Pb au site Duparquet étant donné que la dispersion de la contamination semble être déterminée par la distance qui sépare les

arbres de la fonderie. Par ailleurs, la réponse (enregistrement géochimique) distincte des arbres aux événements de pollution est unique à chaque individu (Watmough, 1997). Ainsi, la différence d'amplitude de réponse entre les arbres pourrait, en partie, refléter les particularités des sites de croissances (e.g., densité de peuplement, conditions locales des sols) et la physiologie de l'arbre (Bégin et *al.*, 2010; Watmough, 1997). Cette variabilité de réponse qui est propre à chaque individu pour un même site a d'ailleurs été mise en évidence au site de contrôle en Baie-James où les 3 arbres étudiés présentent des patrons géochimiques très différents (tendance et amplitude) (Figure 1.2A, chapitre I). Certains auteurs (Dinis et *al.*, 2014; Doucet et *al.*, 2012) ont établi que plusieurs arbres (au moins 3-4 arbres par site, selon les valeurs de l'EPS) croissant dans des conditions homogènes devraient être analysés pour un même site afin d'obtenir des patrons dendrogéochimiques représentatifs. La stratégie d'analyse ne remplit pas cette condition pour le secteur d'étude du lac Duparquet où 4 arbres ont été analysés sur 4 différents sites (îles et péninsules du lac Duparquet) distancés de 0,6 à 4,5km. En revanche, des conditions écologiques homogènes ont été sélectionnées entre les sites de croissances (drainage xérique-mésique, sol mince <10 cm et arbres longévifs). Des analyses géochimiques supplémentaires sur d'autres arbres localisés près des spécimens #403, 434, 435, 436 (Figure 0.1C) pourront être entrepris afin de renforcer la portée des conclusions avancées (i.e., signal de pollution et gradient d'exposition). Notons que la stratégie d'échantillonnage et d'analyse pour le secteur d'étude du lac Duparquet a été définie en raison de contraintes temporelles et financières. Le caractère pionnier du projet a aussi influencé le cadre méthodologique choisi, de façon à générer le plus de résultats possible en lien avec les événements de pollution au lac Duparquet.

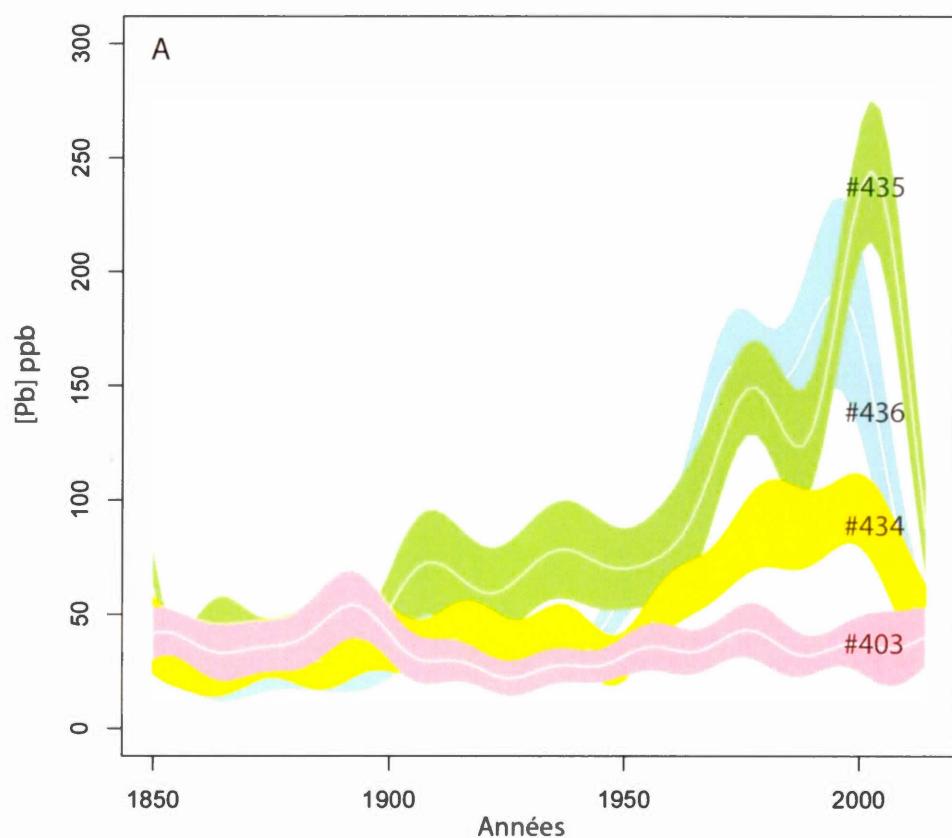
Ainsi, les *Thuja occidentalis L.* se révèlent de précieuses archives de la contamination en Pb. La chronologie des sources majoritaires de Pb enregistrée dans les cernes des arbres au site Duparquet concorde notamment avec les résultats d'autres études ayant documenté l'historique régional des émissions en Pb par le biais d'archives (e.g., Gallon *et al.*, 2003, 2006; Hou *et al.*, 2006; Savard *et al.*, 2006a). Néanmoins, bien que les activités de la fonderie Beattie ont débuté en 1937, la réponse correspondante (concentration et isotope) des arbres n'a été discernée dans les cernes des arbres qu'à partir des années 1950. Les arbres sont des enregistreurs imparfaits. Les attributs géochimiques des cernes peuvent être influencés par plusieurs facteurs autres que les changements géochimiques qui surviennent dans l'environnement. Dans le cas présent, nous avons associé ce délai au phénomène naturel de translocation radiale du Pb et à l'évolution séquentielle des conditions pédogéochimiques due aux émissions de polluants par la fonderie.

Le choix des sites ayant des caractéristiques comparables se révèle aussi parfois complexe. Notre secteur d'étude au lac Duparquet a été sélectionné pour son contexte écologique (sites xériques occupé par des vieux cèdres blancs soumis à une pollution directe et indirecte) et pédologique (sol mince) unique et favorable à la reconstitution de la pollution atmosphérique. Toutefois, la sélection d'un site de contrôle remplissant ces conditions particulières ne fut pas entièrement possible. Ce faisant, une interprétation qualitative des différences entre les propriétés des séries temporelles entre les deux sites a plutôt été réalisée. Somme toute, la comparaison des séries dendrogéochimiques de ces sites a permis de mettre en évidence l'impact des activités de la fonderie Beattie, tout en distinguant de manière qualitative l'influence de la translocation radiale sur les profils de [Pb].

Enfin, certaines avenues resteraient à être explorées afin de mieux décrire les évidences d'une contamination métallique passée et actuelle due aux activités historiques minières à Duparquet. L'étude d'autres indicateurs dendrologiques (incluant le thuya occidental, le sapin baumier, l'épinette rouge, noire ainsi que le pin gris et rouge) présents sur les communautés arborescentes matures des îles et péninsules du lac Duparquet (au moins 3-4 arbres par sites) couplé à l'analyse multiélémentaire (e.g., Pb, Cd, Cu Ca, Al) dans les cernes des arbres pourrait être menée. Cette approche complémentaire favoriserait l'établissement d'un portrait plus représentatif et détaillé de la chronologie des perturbations environnementales subies au lac Duparquet et de l'étendue spatiale de la contamination métallique dans l'environnement. À cette fin, l'analyse d'autres indicateurs tels que les lichens, les sols et les sédiments du lac Duparquet devraient également être entrepris.

ANNEXE A

SÉRIES TEMPORELLES DES CONCENTRATIONS EN PLOMB INCLUANT LA GAMME DE VALEURS COMPRISSES DANS L'INTERVALLE DE CONFIANCE



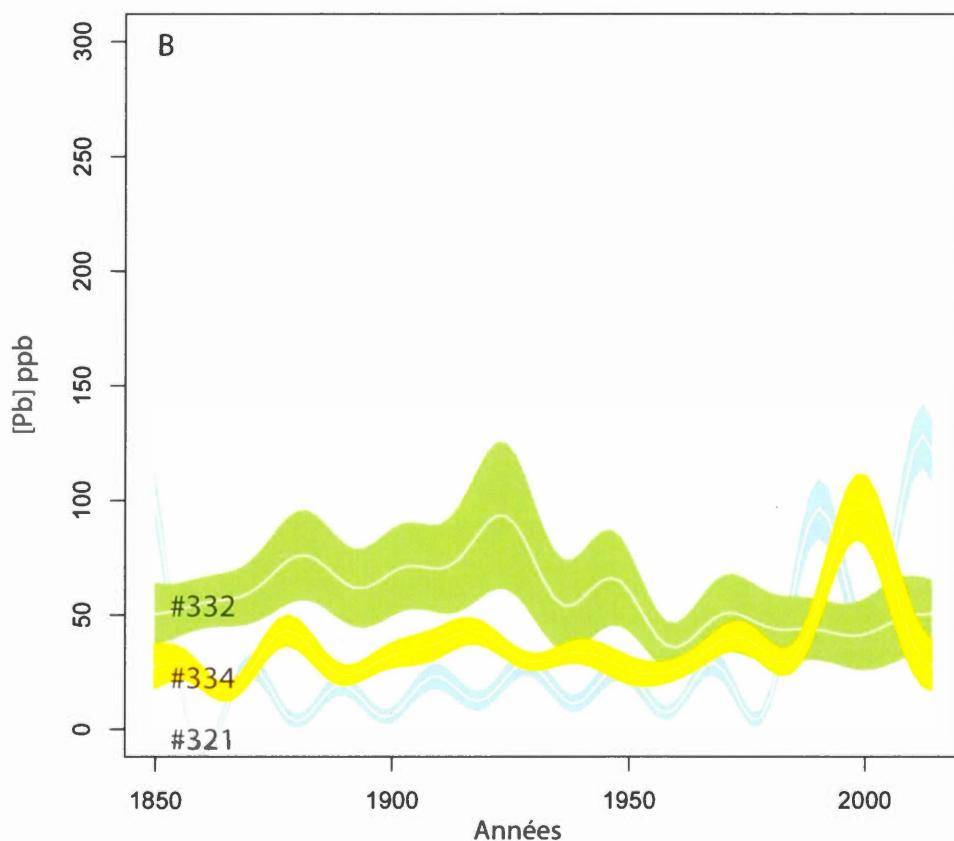


Figure A.2 Séries temporelles des concentrations en Pb dans les cernes de croissance de *Thuja occidentalis* pour le site d'étude à Duparquet (A) et à la Baie-James (B). La courbe en trait blanc représente la [Pb] moyenne pour les deux rayons mesurés par arbre. Le trait plein de couleur (bleu, jaune, vert, rose) illustre la gamme de valeurs des [Pb] comprises dans l'intervalle de confiance calculé comme suit : $[Pb] \pm 2\sigma$.

ANNEXE B

DISCRIMINATION ISOTOPIQUE DES PÔLES DES FONDERIES BEATTIE ET HORNE PAR UNE MODÉLISATION EN 3D D'UN DIAGRAMME Pb-Pb?

Une représentation en 3D d'un diagramme Pb-Pb ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) des échantillons de cernes d'arbres au site Duparquet datés de 1850 à 2010 et des minerais d'Abitibi des mines Beattie et Horne a été réalisée (Figure A.2). La modélisation en 3D sur des logiciels interactifs peut aider à identifier et à discriminer les différentes sources en Pb incorporées par les arbres. La rotation des axes favorise une meilleure représentation visuelle de l'enlignement des échantillons vers un pôle spécifique. Dans le cas présent, cette modélisation en 3D du diagramme Pb-Pb ne permet pas d'isoler spécifiquement la contribution d'un seul pôle. Le prolongement théorique de la droite de mélange des échantillons semble s'enligner entre les deux pôles des fonderies Beattie et Horne. Ce résultat suggère ainsi que les émissions en Pb caractéristiques des minerais Archéan d'Abitibi que nous avons préalablement identifiées dans les cernes d'arbres au site Duparquet durant la période active des fonderies pourraient provenir d'un mélange des deux sources (i.e., fonderie Beattie et Horne).

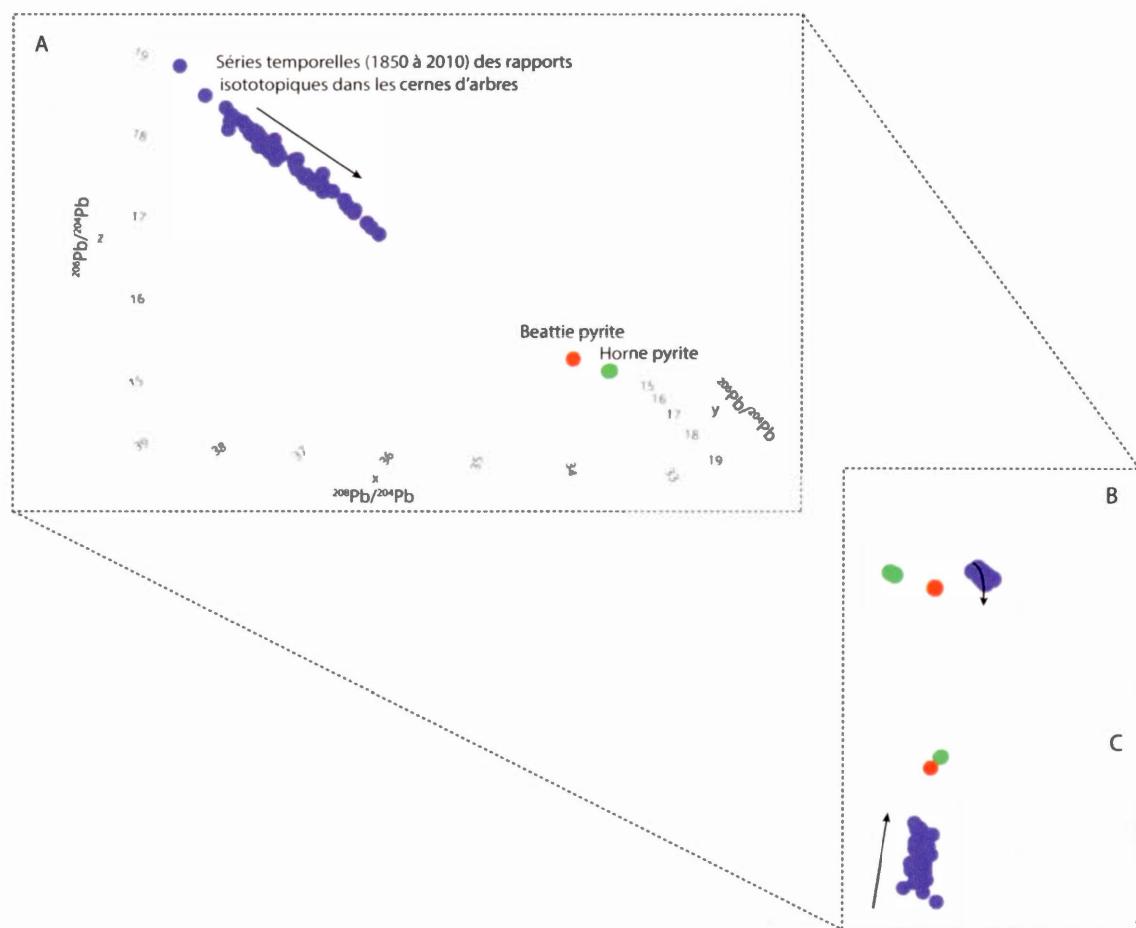


Figure A.2 Représentation 3D d'un diagramme Pb-Pb ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ VS $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) des échantillons de cernes d'arbres (séries temporelles de 1850 à 2010) et des minéraux d'Abitibi pour les mines Beattie et Horne. L'axe des X, Y, Z correspond respectivement aux rapports $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$.

RÉFÉRENCES

- Aberg, G., Pacyna, J.M., Stray, H. et Skjelkvale, B.L. (1999). The origin of atmospheric lead in Oslo, Norway, studied with the use of isotopic ratios. *Atmospheric Environment*, 33, 3335-3344
- Adriano, D.C. (2005). *Trace elements in terrestrial environments [ressource électronique] : biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals.* (2nd ed.. éd.). New York : New York : Springer.
- Amato, I. (1988). Tapping Tree Rings for the Environmental Tales They Tell. *Analytical Chemistry*, 60(19), 1103A–1107A.
- Anderson, S., Chappelka, A., Flynn, K. et Odom, J. (2000). Lead accumulation in *Quercus nigra* and *Q. velutina* near smelting facilities in Alabama, USA. *Water, air, and soil pollution*, 118(1-2), 1-11.
- Archambault, S. et Bergeron, Y. (1992). An 802-year tree-ring chronology from the Quebec boreal forest. *Canadian Journal of Forest Research*, 22(5), 674-682.
- Ault, W.U., Senecal, R.G. et Erlebach, W.E. (1970). Isotopic Composition as a Natural Tracer of Lead in the Environment *Environmental Science and Technology*, 4(4), 305-313.
- Aznar, J.C., Richer-Laflèche, M., Bégin, C. et Rodrigue, R. (2008). Spatiotemporal reconstruction of lead contamination using tree rings and organic soil layers. [Article]. *Science of the Total Environment*, 407(1), 233-241. doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.09.044 Scopus. Récupéré de <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-56249107214&doi=10.1016%2fj.scitotenv.2008.09.044&partnerID=40&md5=4784e50fa925746c0513f34a28b47549>

- Baes, C. et McLaughlin, S. (1984). Trace elements in tree rings: evidence of recent and historical air pollution. *Science*, 224(4648), 494-497.
- Bégin, C., Savard, M., Marion, J. et Parent, M. (2010). Dendrogéochimie: étude des changements environnementaux reliés à la pollution. *La Dendroécologie: Principes, méthodes et applications*, 619-646.
- Bellis, D.J., Satake, K. et McLeod, C.W. (2004). A comparison of lead isotope ratios in the bark pockets and annual rings of two beech trees collected in Derbyshire and South Yorkshire, UK. [Comparative Study]. *Sci Total Environ*, 321(1-3), 105-113. doi: 10.1016/j.scitotenv.2003.08.030 Récupéré de <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15050389>
- Bellis, D.J., Satake, K., Noda, M., Nishimura, N. et McLeod, C.W. (2002). Evaluation of the historical records of lead pollution in the annual growth rings and bark pockets of a 250-year-old *Quercus crispula* in Nikko, Japan. *Science of The Total Environment*, 295(1-3), 91-100. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00054-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00054-2) Récupéré de [//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969702000542](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969702000542)
- Bevan, P.A. (2009). *Technical Report on Beattie-Donchester Gold Mine Property, Duparquet, Quebec*. NI 43-101 Report: 42 p.
- Bindler, R. (2011). Contaminated lead environments of man: reviewing the lead isotopic evidence in sediments, peat, and soils for the temporal and spatial patterns of atmospheric lead pollution in Sweden. *Environmental geochemistry and health*, 33(4), 311-329.
- Bindler, R., Renberg, I., Klaminder, J. et Emteryd, O. (2004). Tree rings as Pb pollution archives? A comparison of 206Pb/207Pb isotope ratios in pine and other environmental media. *Science of The Total Environment*, 319(1-3), 173-183. doi: 10.1016/s0048-9697(03)00397-8
- Bird, G. (2011). Provenancing anthropogenic Pb within the fluvial environment: Developments and challenges in the use of Pb isotopes. *Environment international*, 37(4), 802-819.
- Bollhöfer, A. et Rosman, K. (2001). Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Northern Hemisphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(11), 1727-1740.

- Bondietti, E., Momoshima, N., Shortle, W. et Smith, K. (1990). A historical perspective on divalent cation trends in red spruce stemwood and the hypothetical relationship to acidic deposition. *Canadian Journal of Forest Research*, 20(12), 1850-1858.
- Bondu, R., Cloutier, V., Rosa, E. et Benzaazoua, M. (2017). Mobility and speciation of geogenic arsenic in bedrock groundwater from the Canadian Shield in western Quebec, Canada. *Science of the Total Environment*, 574, 509-519.
- Boutron, C.F., Görlach, U., Candelone, J.-P., Bolshov, M.A. et Delmas, R.J. (1991). Decrease in anthropogenic lead, cadmium and zinc in Greenland snows since the late 1960s. *Nature*, 353(6340), 153.
- Brousseau, K., Roy, L., Pelletier, C., Poirier, S., Dreisinger, D., Sims, D., Côté, P., et Magnan, M.(2014). Technical Report And Prefeasibility Study For The Duparquet Project (according to National Instrument 43-101 and Form 430-101F1).: 376p
- Carignan, J. et Gariépy, C. (1995). Isotopic composition of epiphytic lichens as a tracer of the sources of atmospheric lead emissions in southern Québec, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(21), 4427-4433.
- Chow, T.J. et Earl, J.L. (1972). Lead isotopes in North American coals. *Science*, 176(4034), 510-511.
- Cutter, B.E. et Guyette, R.P. (1993). Anatomical, chemical, and ecological factors affecting tree species choice in dendrochemistry studies. *Journal of Environmental Quality*, 22(3), 611-619.
- Denneler, B., Asselin, H., Bergeron, Y. et Bégin, Y. (2008). Decreased fire frequency and increased water levels affect riparian forest dynamics in southwestern boreal Quebec, Canada. *Canadian Journal of Forest Research*, 38(5), 1083-1094.
- Denneler, B., Bergeron, Y. et Bégin, Y. (2010). Flooding effects on tree-ring formation of riparian eastern White-Cedar (*Thuja occidentalis* L.), Northwestern Quebec, Canada. *Tree-Ring Research*, 66(1), 3-17.
- Dinis, L., Savard, M.M., Gammon, P., Bégin, C. et Vaive, J. (2016). Influence of climatic conditions and industrial emissions on spruce tree-ring Pb isotopes

- analyzed at ppb concentrations in the Athabasca oil sands region. *Dendrochronologia*, 37, 96-106.
- Donnelly, J.R., Shane, J.B. et Schaberg, P.G. (1990). Lead mobility within the xylem of red spruce seedlings: implications for the development of pollution histories. *Journal of Environmental Quality*, 19(2), 268-271.
- Doucet, A., Savard, M.M., Bégin, C., Marion, J., Smirnoff, A. et Ouarda, T.B.M.J. (2012). Combining tree-ring metal concentrations and lead, carbon and oxygen isotopes to reconstruct peri-urban atmospheric pollution. *Tellus B*, 64(0). doi: 10.3402/tellusb.v64i0.19005
- Dubé, B., Gosselin, P., Mercier-Langevin, P., Hannington, M. et Galley, A. (2007). Gold-rich volcanogenic massive sulphide deposits. *Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division*, 75-94.
- Dumontet, S., Levesque, M. et Mathur, S. (1990). Limited downward migration of pollutant metals (Cu, Zn, Ni, and Pb) in acidic virgin peat soils near a smelter. *Water, Air, and Soil Pollution*, 49(3-4), 329-342.
- Ellam, R. (2010). The graphical presentation of lead isotope data for environmental source apportionment. *Science of the total environment*, 408(16), 3490-3492.
- Ferretti, M., Udisti, R. et Barbolani, E. (1993). Mineral nutrients and trace metals in tree rings of *Pinus* sp. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 347(10-11), 467-470.
- Fisher, S., Nicholas, N. et Scheuerman, P.R. (2002). Dendrochemical analysis of lead and calcium in southern Appalachian American beech. *Journal of environmental quality*, 31(4), 1137-1145.
- Franklin, J., Roscoe, S., Loveridge, W. et Sangster, D. (1983). Lead isotope studies in Southern and Superior provinces: Canada. *Geological Survey of Canada Paper*, 351.
- Gallon, C., Gobeil, C., Tessier, A. et Carignan, R. (2003). Stable Pb isotopes and PAHs as indicators of lead contamination sources in a lake of the Rouyn-Noranda area. *Journal de Physique IV*, 107, 505-508.

- Gallon, C., Tessier, A., Gobeil, C. et Beaudin, L. (2005). Sources and chronology of atmospheric lead deposition to a Canadian Shield lake: Inferences from Pb isotopes and PAH profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(13), 3199-3210.
- Gallon, C., Tessier, A., Gobeil, C. et Carignan, R. (2006). Historical perspective of industrial lead emissions to the atmosphere from a Canadian smelter. *Environmental science & technology*, 40(3), 741-747.
- Garbe-Schönberg, C.-D., Reimann, C. et Pavlov, V. (1997). Laser ablation ICP-MS analyses of tree-ring profiles in pine and birch from N Norway and NW Russia—a reliable record of the pollution history of the area? *Environmental Geology*, 32(1), 9-16.
- Gavrilescu, M., Demnerová, K., Aamand, J., Agathos, S. et Fava, F. (2015). Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New biotechnology*, 32(1), 147-156.
- Giguère-Croteau, C., Boucher, É., Bergeron, Y., Girardin, M.P., Drobyshev, I., Silva, L.C., Hélie, J.-F. et Garneau, M. (2019). North America's oldest boreal trees are more efficient water users due to increased [CO₂], but do not grow faster. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 201816686.
- Girardin, M.-P., Tardif, J., Flannigan, M.D., Wotton, B.M. et Bergeron, Y. (2004). Trends and periodicities in the Canadian Drought Code and their relationships with atmospheric circulation for the southern Canadian boreal forest. *Canadian Journal of Forest Research*, 34(1), 103-119.
- Gobeil, C., Tessier, A. et Couture, R.-M. (2013). Upper Mississippi Pb as a mid-1800s chronostratigraphic marker in sediments from seasonally anoxic lakes in Eastern Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 113, 125-135.
- Goldfarb, R., Baker, T., Dube, B., Groves, D.I., Hart, C.J. et Gosselin, P. (2005). Distribution, character and genesis of gold deposits in metamorphic terranes. Dans : Society of Economic Geologists.
- Graney, J., Halliday, A., Keeler, G., Nriagu, J., Robbins, J. et Norton, S. (1995). Isotopic record of lead pollution in lake sediments from the northeastern United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(9), 1715-1728.

- Guyette, R.P., Cutter, B.E. et Henderson, G.S. (1991). Long-term correlations between mining activity and levels of lead and cadmium in tree-rings of eastern red-cedar. *Journal of Environmental Quality*, 20(1), 146-150.
- Hagemeyer, J. (1993). Monitoring trace metal pollutions with tree rings: a critical reassessment. *Plants as a bio-monitors*, 541-563.
- Hagemeyer, J. et Hübner, C. (1999). Radial Distributions of Ph in Stems of 6-Year-Old Spruce Trees (*Picea Abies* (L.) Karst.) Grown for 2 Years in Ph-Contaminated Soil. *Water, Air, & Soil Pollution*, 111(1), 215-224.
- Hagemeyer, J. et Schäfer, H. (1995). Seasonal variations in concentrations and radial distribution patterns of Cd, Pb and Zn in stem wood of beech trees (*Fagus sylvatica* L.). *Science of the Total Environment*, 166(1-3), 77-87.
- Hagemeyer, J. et Weinand, T. (1996). Radial distributions of Pb in stems of young Norway spruce trees grown in Pb-contaminated soil. *Tree physiology*, 16(6), 591-594.
- Hoefs, J. et Hoefs, J. (2009). *Stable isotope geochemistry*. (Vol. 285) : Springer.
- Hou, X., Parent, M., Savard, M., Tassé, N., Bégin, C. et Marion, J. (2006). Lead concentrations and isotope ratios in the exchangeable fraction: tracing soil contamination near a copper smelter. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 6(2-3), 229-236.
- Hutchinson, T.C., Watmough, S.A., Sager, E.P. et Karagatzides, J.D. (1998). Effects of excess nitrogen deposition and soil acidification on sugar maple (*Acer saccharum*) in Ontario, Canada: an experimental study. *Canadian Journal of Forest Research*, 28(2), 299-310.
- Järup, L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *British medical bulletin*, 68(1), 167-182.
- Kabata-Pendias, A. (2004). Soil–plant transfer of trace elements—an environmental issue. *Geoderma*, 122(2–4), 143-149. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.01.004> Récupéré de //www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016706104000084
- Kabata-Pendias, A. (2010). *Trace elements in soils and plants*. : CRC press.

- Kettles, I.M. et Bonham-Carter, G.F. (2002). Modelling dispersal of metals from a copper smelter at Rouyn-Noranda (Québec, Canada) using peatland data. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2(2), 99-110.
- Komárek, M., Ettler, V., Chrastný, V. et Mihaljevič, M. (2008). Lead isotopes in environmental sciences: a review. *Environment International*, 34(4), 562-577.
- Lageard, J., Howell, J., Rothwell, J. et Drew, I. (2008). The utility of *Pinus sylvestris* L. in dendrochemical investigations: Pollution impact of lead mining and smelting in Darley Dale, Derbyshire, UK. *Environmental Pollution*, 153(2), 284-294.
- Legault, M., J. Gautier, G. Baudoin, et M. Aucoin (2005). Synthese-metallogenique-de-la-faille-Destor-Porcupine, Ministère des Ressources Naturelles et de la Faune, Québec; ET 2005-01: 37p.
- Lepp, N. (1975). The potential of tree-ring analysis for monitoring heavy metal pollution patterns. *Environmental Pollution* (1970), 9(1), 49-61.
- Magrisso, S., Belkin, S. et Erel, Y. (2009). Lead bioavailability in soil and soil components. *Water, air, and soil pollution*, 202(1-4), 315-323.
- Matthes-Sears, U., Nash, C.H. et Larson, D.W. (1995). Constrained growth of trees in a hostile environment: the role of water and nutrient availability for *Thuja occidentalis* on cliff faces. *International Journal of Plant Sciences*, 156(3), 311-319.
- McLaughlin, S.B., Shortle, W.C. et Smith, K.T. (2002). Dendroecological applications in air pollution and environmental chemistry: research needs. *Dendrochronologia*, 20(1), 133-157.
- McNicoll, V., Goutier, J., Dubé, B., Mercier-Langevin, P., Ross, P.-S., Dion, C., Monecke, T., Legault, M., Percival, J. et Gibson, H. (2014). U-Pb geochronology of the Blake River Group, Abitibi greenstone belt, Quebec, and implications for base metal exploration. *Economic Geology*, 109(1), 27-59.
- Mihaljevič, M., Ettler, V., Šebek, O., Sracek, O., Kríbek, B., Kyncl, T., Majer, V. et Veselovský, F. (2011). Lead isotopic and metallic pollution record in tree

- rings from the Copperbelt mining-smelting area, Zambia. *Water, Air, & Soil Pollution*, 216(1-4), 657-668.
- Mihaljevič, M., Zuna, M., Ettler, V., Chrastný, V., Šebek, O., Strnad, L. et Kyncl, T. (2008). A comparison of tree rings and peat deposit geochemical archives in the vicinity of a lead smelter. *Water, Air, and Soil Pollution*, 188(1-4), 311-321.
- Momoshima, N. et Bondietti, E. (1990). Cation binding in wood: applications to understanding historical changes in divalent cation availability to red spruce. *Canadian Journal of Forest Research*, 20(12), 1840-1849.
- Mongrain, S. (2017, avril). Le «roaster» (partie 1). *Le grand Héron* (le journal de Duparquet). Récupéré de <http://duparquet.ao.ca/documents/pages/journal-avril-2017.pdf>
- Mongrain, S. (2017, juin). Le «roaster» (partie 2). *Le grand Héron* (le journal de Duparquet). Récupéré de <http://duparquet.ao.ca/documents/pages/journal-juin-2017.pdf>
- Mongrain, S. (non publié). Le «roaster» (partie 3). *Le grand Héron* (le journal de Duparquet).
- Nabais, C., Freitas, H. et Hagemeyer, J. (1999). Dendroanalysis: a tool for biomonitoring environmental pollution? *Science of the total environment*, 232(1), 33-37.
- Novak, M., Mikova, J., Krachler, M., Kosler, J., Erbanova, L., Prechova, E., Jackova, I. et Fottova, D. (2010). Radial distribution of lead and lead isotopes in stem wood of Norway spruce: A reliable archive of pollution trends in Central Europe. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(15), 4207-4218. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2010.04.059> Récupéré de [//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703710002449](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703710002449)
- Nriagu, J.O. (1988). A silent epidemic of environmental metal poisoning? *Environmental pollution*, 50(1-2), 139-161.
- Nriagu, J.O. (1989). A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338(6210), 47-49.

- Nriagu, J.O. (1990). Global metal pollution: poisoning the biosphere? *Environment: Science and Policy for Sustainable Development*, 32(7), 7-33.
- Nriagu, J.O. et Pacyna, J.M. (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *nature*, 333(6169), 134.
- Okada, N. (1993). Trace elements in the stems of trees VI. Comparisons of radial distributions among hardwood stems. *Mokuzai Gakkaishi*, 39, 1119-1127.
- Pacyna, J.M., Scholtz, M.T. et Li, Y.-F. (1995). Global budget of trace metal sources. *Environmental reviews*, 3(2), 145-159.
- Padilla, K.L. et Anderson, K.A. (2002). Trace element concentration in tree-rings biomonitoring centuries of environmental change. *Chemosphere*, 49(6), 575-585.
- Patrick, G.J. et Farmer, J.G. (2006). A stable lead isotopic investigation of the use of sycamore tree rings as a historical biomonitor of environmental lead contamination. [Historical Article Research Support, Non-U.S. Gov't]. *Sci Total Environ*, 362(1-3), 278-291. doi: 10.1016/j.scitotenv.2005.12.004 Récupéré de <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16414100>
- Patterson, C.C. (1983). Criticism of “Flow of metals into the global atmosphere”. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(6), 1163-1168.
- Patterson, C.t. (1980). An alternative perspective-lead pollution in the human environment: origin, extent, and significance. *Lead in the human environment*, 265-349.
- Perone, A., Cocozza, C., Cherubini, P., Bachmann, O., Guillong, M., Lasserre, B., Marchetti, M. et Tognetti, R. (2018). Oak tree-rings record spatial-temporal pollution trends from different sources in Terni (Central Italy). *Environmental Pollution*, 233, 278-289.
- Prapaipong, P., Enssle, C.W., Morris, J.D., Shock, E.L. et Lindvall, R.E. (2008). Rapid transport of anthropogenic lead through soils in southeast Missouri. *Applied Geochemistry*, 23(8), 2156-2170.
- Prohaska, T., Stadlbauer, C., Wimmer, R., Stingededer, G., Latkoczy, C., Hoffmann, E. et Stephanowitz, H. (1998). Investigation of element variability in tree rings

- of young Norway spruce by laser-ablation-ICPMS. *Science of the Total Environment*, 219(1), 29-39.
- Rabinowitz, M.B. et Wetherill, G.W. (1972). Identifying sources of lead contamination by stable isotope techniques. *Environmental Science and Technology*, 6(8), 705-709.
- Reimann, C. et Caritat, P.d. (2000). Intrinsic flaws of element enrichment factors (EFs) in environmental geochemistry. *Environmental Science & Technology*, 34(24), 5084-5091.
- Reimann, C., Flem, B., Fabian, K., Birke, M., Ladenberger, A., Négrel, P., Demetriades, A., Hoogewerff, J. et Team, T.G.P. (2012). Lead and lead isotopes in agricultural soils of Europe—The continental perspective. *Applied Geochemistry*, 27(3), 532-542.
- Robitaille, G. (1981). Heavy-metal accumulation in the annual rings of balsam fir *Abies balsamea* (L.) Mill. *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, 2(3), 193-202.
- Rosman, K., Chisholm, W., Boutron, C., Candelone, J. et Görlich, U. (1993). Isotopic evidence for the source of lead in Greenland snows since the late 1960s. *Nature*, 362(6418), 333.
- Rosman, K., Chisholm, W., Boutron, C., Candelone, J. et Hong, S. (1994). Isotopic evidence to account for changes in the concentration of lead in Greenland snow between 1960 and 1988. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(15), 3265-3269.
- Saint-Laurent, D., Duplessis, P., St-Laurent, J. et Lavoie, L. (2011). Reconstructing contamination events on riverbanks in southern Québec using dendrochronology and dendrochemical methods. [Article]. *Dendrochronologia*, 29(1), 31-40. doi: 10.1016/j.dendro.2010.08.005 Scopus. Récupéré de <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-78650261332&doi=10.1016%2fj.dendro.2010.08.005&partnerID=40&md5=de1c58d7b61804d0806ff4c9ef84cb0>
- Sangster, D., Outridge, P. et Davis, W. (2000). Stable lead isotope characteristics of lead ore deposits of environmental significance. *Environmental Reviews*, 8(2), 115-147.

- Savard, M.M., Bégin, C., Parent, M., Marion, J. et Smirnoff, A. (2006a). Dendrogeochemical distinction between geogenic and anthropogenic emissions of metals and gases near a copper smelter. [Article]. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 6(2-3), 237-247. doi: 10.1144/1467-7873/05-096 Scopus. Récupéré de <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-33745839845&doi=10.1144%2f1467-7873%2f05-096&partnerID=40&md5=3a73c6e25f790d98aa4a3a1ce28382ec>
- Savard, M.M., Bonham-Carter, G.F. et Banic, C.M. (2006b). A geoscientific perspective on airborne smelter emissions of metals in the environment: an overview. *Geochemistry: Exploration, environment, analysis*, 6(2-3), 99-109.
- Savard, M.M., Bégin, C., Marion, J., Aznar, J.C., Smirnoff, A. (2009). Air Quality Changes in an Urban Region as Inferred from Tree-Ring Stable Isotopes. In: Krupa, S.V.(Ed.), *Developments in Environmental Science*. Elsevier, Amsterdam, 229–245.
- Schreck, E., Foucault, Y., Sarret, G., Sobanska, S., Cécillon, L., Castrec-Rouelle, M., Uzu, G. et Dumat, C. (2012). Metal and metalloid foliar uptake by various plant species exposed to atmospheric industrial fallout: mechanisms involved for lead. *Science of the Total Environment*, 427, 253-262.
- Semlali, R.M., van Oort, F., Loubet, M. et Denaix, L. (2000). La composition isotopique du plomb : un outil privilégié pour l'estimation de la distribution du plomb anthropique et naturel dans les sols. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, 331(9), 595-600. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1251-8050\(00\)01460-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1251-8050(00)01460-9) Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1251805000014609>
- Shiel, A.E., Weis, D. et Orians, K.J. (2010). Evaluation of zinc, cadmium and lead isotope fractionation during smelting and refining. *Science of the total environment*, 408(11), 2357-2368.
- Smith, K.T., Balouet, J.C. et Oudijk, G. (2008). Elemental line scanning of an increment core using EDXRF: From fundamental research to environmental forensics applications. *Dendrochronologia*, 26(3), 157-163.

- Smith, K.T. et Shortle, W.C. (1996). Tree biology and dendrochemistry. *Tree Rings, Environment, and Humanity* (Dean JS, Meko DM, Swetnam TW, eds). Tucson, AZ: Radiocarbon, 629-635.
- Sturges, W. et Barrie, L. (1989). The use of stable lead 206/207 isotope ratios and elemental composition to discriminate the origins of lead in aerosols at a rural site in eastern Canada. *Atmospheric Environment* (1967), 23(8), 1645-1657.
- Sturges, W.T. et Barrie, L.A. (1987). Lead 206/207 isotope ratios in the atmosphere of North America as tracers of US and Canadian emissions. [Article]. *Nature*, 329(6135), 144-146. *Scopus*. Récupéré de <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0023466449&partnerID=40&md5=f002362f144d8ef96b416d0d2e78fa03>
- Symeonides, C. (1979). Tree-Ring Analysis for Tracing the History of Pollution: Application to a Study in Northern Sweden 1. *Journal of Environmental Quality*, 8(4), 482-486.
- Telmer, K., Bonham-Carter, G.F., Kliza, D.A. et Hall, G.E. (2004). The atmospheric transport and deposition of smelter emissions: evidence from the multi-element geochemistry of snow, Quebec, Canada1. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(14), 2961-2980.
- Tomlinson, G.H. (1983). Air pollutants and forest decline. *Environmental science & technology*, 17(6), 246A-256A.
- Tommasini, S., Gareth, D.R. et Elliott, T. (2000). Lead isotope composition of tree rings as bio-geochemical tracers of heavy metal pollution: a reconnaissance study from Firenze, Italy. *Applied Geochemistry*, 15, 891-900.
- Vaněk, A., Chrastný, V., Teper, L., Cabala, J., Penížek, V. et Komárek, M. (2011). Distribution of thallium and accompanying metals in tree rings of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) from a smelter-affected area. *Journal of Geochemical Exploration*, 108(1), 73-80.
- Veron, A., Church, T., Patterson, C., Erel, Y. et Merrill, J. (1992). Continental origin and industrial sources of trace metals in the northwest Atlantic troposphere. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 14(1-4), 339-351.

- Véron, A., Flament, P., Bertho, M.L., Alleman, L., Flegal, R. et Hamelin, B. (1999). Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. *Atmospheric Environment*, 33(20), 3377-3388.
- Veron, A.J., Church, T.M., Flegal, A.R., Patterson, C.C. et Erel, Y. (1993). Response of lead cycling in the surface Sargasso Sea to changes in tropospheric input. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 98(C10), 18269-18276.
- Watmough, S.A. (1997). An evaluation of the use of dendrochemical analyses in environmental monitoring. *Environmental Reviews*, 5, 181-201.
- Watmough, S.A. (1999). Monitoring historical changes in soil and atmospheric trace metal levels by dendrochemical analysis. *Environmental Pollution*, 106, 391-403.
- Watmough, S.A. et Hutchinson, T.C. (1996). Analysis of tree rings using inductively coupled plasma mass spectrometry to record fluctuations in a metal pollution episode. *Environmental Pollution*, 93(1), 93-102.
- White, W.M., Albarède, F. et Télouk, P. (2000). High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS. *Chemical Geology*, 167(3-4), 257-270.
- Zuna, M., Mihaljevič, M., Šebek, O., Ettler, V., Handley, M., Navrátil, T. et Goliáš, V. (2011). Recent lead deposition trends in the Czech Republic as recorded by peat bogs and tree rings. *Atmospheric environment*, 45(28), 4950-4958.