

**Université du Québec
INRS EAU, TERRE ET ENVIRONNEMENT**

**Évaluation de l'impact de 50 ans d'activité minière sur
un écosystème forestier**

**Thèse présentée
Par
Jean Christophe Aznar**

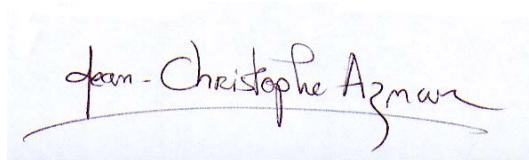
**Pour l'obtention du grade de philosophiae doctor (Ph.D) en
sciences de la terre.**

Jury d'évaluation

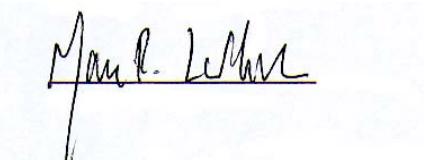
Président du jury et examinateur interne	Dr Martine Savard Ressources naturelles Canada, Commission géologique du Canada
Examinateurs externes	Dr Denis Marcotte Ecole Polytechnique de Montréal
	Dr François Courchesne Université McGill
Directeur de recherche	Dr Marc Richer - LaFlèche INRS –Eau, Terre et Environnement
Codirecteurs de recherche	Dr Daniel Cluis INRS-Eau, Terre et Environnement
	Dr Christian Bégin Ressources naturelles Canada, Commission géologique du Canada

RESUME

L'impact de 50 ans d'activités minières et de raffinage des métaux sur les peuplements forestiers du centre de la péninsule de la Gaspésie, au Québec a été évalué. Les lichens, les horizons organiques du sol (L et FH) et les cernes d'arbres ont été échantillonnés en 2002 et en 2003, immédiatement après la fermeture du complexe pyrométallurgique de Murdochville. Les ratios d'éléments traces purement lithogéniques et les rapports isotopiques du plomb montrent que l'enrichissement en métaux aux alentours de la mine provient essentiellement de sources anthropiques. L'estimation géostatistique des concentrations sur l'ensemble de l'aire d'étude montre que les sites situés à une distance de 30 à 40 Km autour de la fonderie contiennent des niveaux anormalement élevés d'éléments traces métalliques comme l'arsenic, le cadmium, le cuivre, le manganèse, le plomb et le zinc. Les patrons de concentration sont étirés dans le sens des vents dominants, c'est-à-dire de la vallée de la rivière York. La quantité de plomb accumulée dans les humus à l'intérieur de cette surface est estimée à 497 tonnes sur 23 km². Les concentrations atteignent localement des valeurs excédant les normes définies par le gouvernement du Québec. La géochimie des cernes des arbres montre que la zone contaminée s'est d'abord étendue entre les années 1950 et 1980 avec le développement de l'activité industrielle et qu'elle tend depuis les années 90 à rétrécir. Les résultats obtenus suggèrent que les éléments traces métalliques sont significativement lessivés du sol. Des programmes de suivi du devenir des stocks de polluants accumulés sont nécessaires pour prévenir la contamination des nappes ou des cours d'eau drainant les bassins versants de la région.



Jean-Christophe Aznar, étudiant



Marc Richer-Laflèche, directeur de recherche

REMERCIEMENTS

Je souhaite remercier M. Marc Richer-LaFlèche pour m'avoir accordé tout à la fois confiance et liberté. J'aimerais remercier également mes co-directeurs MM. Daniel Cluis et Christian Bégin pour leurs conseils avisés et leur aide précieuse. Les commentaires et les remarques des examinateurs internes et externes, Mdme Martine Savard et MM. François Courchesne et Denis Marcotte, m'ont permis d'améliorer ce manuscript. Je les remercie également.

Un gros merci à toute l'équipe de la Direction de la Recherche Forestière du MRNFP et en particulier à Louis Blais qui m'a initié aux statistiques de rééchantillonnage, à Jean Noël qui m'a fourni toutes les données spatialisées nécessaires à la constitution d'un SIG et à la planification de l'échantillonnage et à Rock Ouimet pour m'avoir aidé à récolter mes échantillons sur le terrain.

Je tiens à remercier l'ensemble des techniciens de l'INRS et en particulier Michelle Bordeleau, René Rodrigue, Pauline Fournier et Stéphane Prémont qui ont su m'épauler dans la réalisation de protocoles de dissolution aussi originaux qu'efficaces. Ils ont su trouver les méthodes et les mots pour m'enseigner l'utilisation des ICP-MS et ICP-AES.

J'adresse un remerciement spécial à M. Sabary Omer Ndzangou. Ton aide m'a été précieuse depuis mes premiers pas au laboratoire.

Les articles présentés en annexe ont été améliorés grâce aux suggestions et aux conseils de plusieurs personnes. Elles ont toute ma gratitude.

Ce projet a été supporté financièrement par l'U.S.D.A. Forest Service et le Ministère des Ressources Naturelles et de la Faune et des Parcs du Québec. J'aimerais finalement remercier l'INRS, la Direction de la Recherche Forestière et le Centre Biologique de la Tour du Valat pour m'avoir encadré pendant mon doctorat.

TABLE DES MATIÈRES

Partie I Introduction.....	1
1.1 Définition.....	3
1.2 Origine des métaux.....	4
1.2.1 Origine naturelle.....	4
1.2.1.1 Pédogenèse.....	4
1.2.1.2 Volcanisme.....	5
1.2.1.3 Autres sources.....	5
1.2.2 Origine anthropique.....	6
1.2.2.1 Impact de l'activité humaine.....	6
1.2.2.2 Tendance historique générale de la contamination.....	6
1.2.2.3 Extraction et fabrication des métaux.....	7
1.3 Réponse des écosystèmes.....	10
1.3.1 Utilisation des métaux par les organismes vivants.....	10
1.3.2 Effets toxiques sur les sols et les organismes vivants.....	12
1.3.3 Effets toxiques sur l'homme.....	13
1.4 Cycle du plomb dans les écosystèmes forestiers.....	15
1.4.1 Vue synthétique.....	15
1.4.2 Atmosphère.....	16
1.4.3 Sol.....	17
1.4.4 Arbres.....	19
1.5 Suivi environnemental.....	20

1.5.1 Risques de toxicité.....	20
1.5.2 Complémentarité des médiums.....	22
1.6 Limites de la dendrogéochimie.....	25
1.6.1 Relation chimie des cernes – milieu.....	25
1.6.2 Absence de validation expérimentale.....	25
1.6.3 Translocation radiale.....	26
1.7 Distribution active et hétérogénéité.....	27
1.7.1 Redistribution des éléments.....	27
1.7.2 Séquestration des métaux.....	27
1.7.3 Hétérogénéité et anisotropie.....	28
1.8 Propos de la Thèse.....	30
1.8.1 Objectifs.....	30
1.8.2 Organisation de la thèse.....	31
 Partie II Système étudié.....	33
2.1 Planification de l'échantillonnage.....	35
2.1.1 Zone d'étude.....	35
2.1.2 Compilation de l'information géographique.....	36
2.2 Historique des activités minières.....	38
2.3 Physiographie.....	42
2.4 Géologie et dépôts de surface.....	42
2.4.1 Histoire géologique de la Gaspésie.....	42
2.4.2 Couverture superficielle.....	44
2.4.3 Drainage et pente.....	45

2.5 Climat.....	46
2.5.1 Caractéristiques climatiques.....	46
2.5.2 Rose des vents.....	47
2.5.3 Dépôts atmosphériques.....	48
2.6 Peuplements.....	49
2.7 Distance à la route.....	52
2.8 Sites potentiels.....	53
2.8.1 Polygones d'intérêt.....	53
2.8.2 Sélection des sites d'échantillonnage.....	54
2.9 Echantillonnage.....	55
2.9.1 Description du site.....	55
2.9.2 Horizons organiques des sols.....	55
2.9.3 Lichens.....	56
2.9.4 Arbres.....	56
2.9.4 Minéraux.....	58
 Partie III Préparation des échantillons, mesures et analyses	59
3.1 Matériaux utilisés.....	61
3.2 Séchage.....	62
3.3 Préparation des échantillons	62
3.3.1 Lichens.....	62
3.3.2 Sols organiques.....	63
3.3.3 Minéraux.....	64
3.3.4 Cernes d'arbres.....	64

3.4 Digestion acide.....	66
3.4.1 Horizons organiques des sols, litières et cernes d'arbres.....	66
3.4.2 Minéraux de Murdochville.....	67
3.5 Analyses spectrométriques	67
3.5.1 Correction des dérives.....	67
3.5.2 Rapports isotopiques.....	70
3.5.3 Statistiques de validation.....	70
3.6 Analyses statistiques.....	70
3.6.1 Vue d'ensemble.....	70
3.6.2 Sélection de modèle et validation croisée.....	72
3.6.3 Analyses des perturbations de croissance.....	76
 Partie IV Synthèse des résultats.....	81
4.1 Origine des métaux.....	83
4.1.1 Gradient.....	83
4.1.2 Éléments de référence.....	84
4.1.3 Ratios isotopiques.....	84
4.2 Niveaux de concentrations.....	84
4.2.1 Teneur de fond.....	84
4.2.2 Concentrations dans les différents médiums.....	85
4.2.3 Stocks.....	87
4.3 Patrons spatiaux.....	88
4.3.1 Distance à la mine et circulation atmosphérique	88
4.3.2 Altitude.....	90

4.3.3 Exposition.....	92
4.3.4 Structure spatiale.....	92
4.4 Patrons temporels.....	95
4.4.1 Tendance.....	95
4.4.2 Effet retard.....	95
4.4.3 Résilience.....	98
 Partie V Conclusions et perspectives.....	99
5.1 Contamination et peuplements forestiers.....	101
5.2 Seuils critiques et niveaux acceptables.....	103
5.3 Temps de résidence.....	104
5.4 Modélisation spatiotemporelle.....	105
 Partie VI Bibliographie.....	107

LISTE DES ANNEXES

Annexe I

Mining and smelting activities produce anomalies in tree-growth patterns (Murdochville, Québec)

Aznar, J.-C., Richer-LaFlèche, M., Bégin, C., Marion, J.

Water Air and Soil Pollution

Annexe II

Metal contamination in the lichen *Alectoria sarmentosa* near the copper smelter of Murdochville, Québec.

Aznar, J.-C., Richer-LaFlèche, M., Cluis, D.

Soumis

Annexe III

Modelling lead accumulation in the Gaspé Peninsula forest soils (Québec, Canada)

Aznar, J.-C., Richer-LaFlèche, M., Cluis, D., Bordeleau, M.

Soumis

Annexe IV

Changes in lead concentrations in tree-rings of black-spruce related to past copper smelting activities (Gaspesian Peninsula, Canada)

Aznar, J.-C., Richer-LaFlèche, M., Cluis, D., Bégin, C.

Soumis

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Tableau périodique des éléments. Les cercles indiquent les éléments potentiellement toxiques pour l'homme et l'environnement et désignés dans ce document comme «métaux lourds».

Tableau 2. Teneur en métaux observés couramment dans les sols (Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés, Annexe 2, Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs, 1998).

Tableau 3. Niveaux de contamination en Pb observés dans l'air ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) et les sols (mg/Kg) à proximité de sources d'émission de polluants.

Tableau 4. Principaux effets associés aux éléments listés (Sparks 1995).

Tableau 5. Temps de résilience aux pollutions par les métaux dans différents réservoirs (d'après Evans 1998).

Tableau 6. Historique de l'exploitation des minerais de Murdochville.

Tableau 7. Données climatiques moyennes annuelles pour le centre de la péninsule de Gaspésie (Ministère des Ressources Naturelles).

Tableau 8. Surface occupée par les peuplements forestiers sélectionnés.

Tableau 9. Variables de description des sites d'échantillonnage et des sols.

Tableau 10. Vue synoptique des matériaux et des méthodes utilisés.

Tableau 11. Influence du mode de préparation des échantillons sur les résultats obtenus. Tests t pairés pratiqués sur les valeurs moyennes ($\Delta\mu$) et variances ($\Delta\sigma^2$) obtenus sur N échantillons traités selon les deux méthodes (A: tamisage 2 mm, B: tamisage et broyage fin). La signification des statistiques (P) a été calculée par randomisation.

Tableau 12. Vue synoptique des différentes analyses statistiques utilisées.

Tableau 13. Concentrations de référence en mg/kg. Les valeurs reportées pour les horizons FH sont les valeurs moyennes calculées pour les 21 sites distants de plus de 40 km de la

fonderie. Les valeurs de référence gouvernementales sont celles du critère A (teneur de fond).

Tableau 14. Comparaison des concentrations mesurées (min-max en mg/kg) dans différents médiums.

Tableau 15. Relations entre la croissance des épinettes noires, les concentrations en Pb, et différentes variables explicatives (combinaison des résultats obtenus dans les annexes I, II, III et IV). Analyses de régressions. Les signes des paramètres estimés sont montrés pour les effets significatifs des variables retenues dans les meilleurs modèles (« best models »).

Tableau 16. Distance maximale de contamination (distance linéaire à la fonderie toutes directions confondues) pour différents médiums. Concentrations en Pb et réduction de croissance.

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Production historique de Cu et Pb au Canada (source: Ressources naturelles Canada, Statistiques Canada).

Figure 2. Localisation des principaux sites de production de métaux en relation avec les régions forestières du Canada (sources Bonham-Carter 2005, Savard et al. 2006, Service canadien des forêts).

Figure 3. Schéma général de la réponse des organismes à l'augmentation des concentrations d'un métal dans l'environnement (d'après McGrath, S.P. 2001).

Figure 4. Stratégies d'accumulation des métaux par les plantes (d'après McGrath, S.P. 2001).

Figure 5. Cycle du plomb dans les écosystèmes forestiers.

Figure 6. Différentes formes des métaux dans les sols.

Figure 7. Hétérogénéité de la tige de l'arbre. Les différences de tons de gris sont liées à des différences de densité du bois. Par traitement numérique, les densités inférieures à 1 ont été éliminées. La couronne radiale montre les cernes impliqués dans le transport de la sève. Les structures internes montrent l'hétérogénéité du tronc de l'arbre (Laboratoire de tomographie de l'INRS-ETE).

Figure 8. Zone d'étude.

Figure 9. Historique des activités minières.

Figure 10. Tendance historique des concentrations moyennes annuelles de particules en suspension totales dans l'air (PST). Données de la station de Murdochville (Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, MDDEP).

Figure 11. Modèle numérique de terrain.

Figure 12. Dépôts de surface. Les tills glaciaires et les dépôts de pente et d'altération apparaissent en vert clair. Figurent en orange les classes de dépôt non retenues.

Figure 13. Drainage. Les sols mal drainés ou xériques apparaissent en bleu foncé. Ils représentent 22 % de la surface totale.

Figure 14. Patrons régionaux des moyennes annuelles de précipitation et de température (Source: Ecoatlas du Canada 2003).

Figure 15. Rose des vents. Région de Murdochville, période 1976-1995 (Source: Environnement Canada).

Figure 16. Evolution de l'anisotropie de la direction des vents au cours de trois décennies.

Figure 17. Patrons régionaux de dépôts atmosphériques de souffre (source : gouvernement du Québec). Les points noirs sont les stations de mesure du réseau. L'ombrage est l'interpolation géostatistique des données ponctuelles. Le krigeage a été effectué avec un modèle de semivariogramme sphérique.

Figure 18. Vieux peuplement d'épinettes noires. La structure est inéquienne, les plus vieux arbres ont 250 ans.

Figure 19. Coupe forestière avec protection de la régénération (CPRS) pratiquée dans la péninsule gaspésienne.

Figure 20. Peuplements forestiers âgés de plus de 70 ans (en vert foncé).

Figure 21. Territoires potentiels d'échantillonnage (en vert foncé).

Figure 22. Distance inter-points. Distribution de fréquence des classes de distance.

Figure 23. Matériel de prélèvement des carottes d'arbres. Le diamètre du carottier utilisé (à droite) est de 8 mm celui de gauche est de 12 mm. Chaque carotte est isolée dans un tube individuel préalablement décontaminé.

Figure 24. *Alectoria sarmentosa*.

Figure 25. Préparation des cernes d'arbres.

Figure 26. Spectromètre de masse (ICP-MS, série Thermo X).

Figure 27. Evolution de l'écart type des valeurs mesurées sur la solution de contrôle en fonction de l'ajustement des données (coefficients de lissage des régressions locales).

Figure 28. Sélection des modèles.

Figure 29. Validation croisée.

Figure 30. Distance d'influence de la fonderie pour les concentrations en Pb et les réductions de croissance des arbres. La distance limite reportée a été calculée comme la distance à partir de laquelle aucune tendance n'est observée.

Figure 31. Relations entre les concentrations de Cd, Cu et Pb mesurées dans différents matériaux. Les cernes utilisés sont ceux de la décennie 1980 (formés entre 1978 et 1982, voir annexe IV). Le premier medium apparaît en ordonnée dans les relations binaires présentées.

Figure 32. Stocks de Pb en g/m² dans les horizons organiques des sols (FH).

Figure 33. Peuplement d'épinettes noires soumises à une réduction de croissance. Les zones de réduction de croissance ont été prédites par les modèles de régression de l'annexe I. Les variables explicatives étaient la distance à la fonderie, l'exposition des versants aux polluants et l'altitude.

Figure 34. Isocontours de concentrations en Pb (en mg/kg) dans les horizons FH. Prédictions du modèle géostatistique.

Figure 35. Relation entre l'intensité de l'effet des processus structurants et des structures spatiales observables à un niveau donné.

Figure 36. Extraction séquentielle dans les litières. Les axes indiquent les concentrations de Cu en mg/Kg. Les échantillons utilisés sont ceux récoltés pour cette étude.

Figure 37. Réponse des arbres aux émissions de polluants en provenance de la fonderie. Modèle synthétique construit à partir des résultats de l'annexe IV.

Figure 38. Peuplements forestiers aux alentours de Murdochville, vue générale (en haut à gauche) et détails (en bas). Peuplements de Monchegorsk, péninsule de Kola, nord-ouest de la Russie (en haut à droite).

Partie I

Introduction générale

1.1 DÉFINITION

L'interrogation des bases de données de références bibliographiques GeoScience World (Sciences de la terre) et Pubmed (Sciences médicales) révèle qu'entre le 1^{er} janvier 2000 et le 31 octobre 2006 un nombre important de publications contenait l'expression «heavy metal» (262 et 3107, respectivement).

Tableau 1. Tableau périodique des éléments. Les cercles indiquent les éléments potentiellement toxiques pour l'homme et l'environnement et désignés dans ce document comme «métaux lourds».

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENS																		
1 1.0079 H HYDROGÈNE	2 4.0026 He HÉLIUM	3 6.941 Li LITHIUM	4 9.0122 Be BERYLLIUM	5 10.811 B BORE	6 12.011 C CARBONE	7 14.007 N AZOTE	8 15.999 O OXYGÈNE	9 18.998 F FLUOR	10 20.160 Ne NÉON	11 22.990 Na SODIUM	12 24.305 Mg MAGNESIUM	13 26.982 Al ALUMINUM	14 28.086 Si SILOUM	15 30.974 P PHOSPHORE	16 32.065 S SOUFRE	17 35.453 Cl CHLORE	18 39.948 Ar ARGON	
19 39.098 K POTASSIUM	20 40.078 Ca CALCIUM	21 44.956 Sc SCANDIUM	22 47.867 Ti TITANE	23 50.942 V VANADIUM	24 51.998 Cr CHROMIUM	25 54.998 Mn MANGANESE	26 55.845 Fe FER	27 56.93 Co COBALT	28 56.93 Ni NIQUE	29 59.646 Cu COPR	30 61.39 Zn ZINC	31 69.723 Ga GALLIUM	32 72.64 Ge GERMANIUM	33 74.922 As ANTIMOINE	34 76.96 Se SELÈNIUM	35 79.904 Br BROME	36 83.80 Kr KRYPTON	
37 85.468 Rb RUBIDIUM	38 87.62 Sr STRONTIUM	39 88.908 Y YTTRIUM	40 91.224 Zr ZIRCONIUM	41 92.906 Nb NOBIUM	42 95.94 Mo MOLYBDÈNE	43 (98) Tc TECHNETIUM	44 101.07 Ru RUTHÉNIUM	45 102.91 Rh RHIDIUM	46 106.42 Pd PALLADIUM	47 107.87 Ag ARGENT	48 112.41 Cd CADMIUM	49 114.82 In INDIUM	51 121.76 Etain	52 127.60 Sn STANNIUM	53 126.90 Sb ANTIMOINE	54 131.29 Te TELLURE	Xénon	
55 132.91 Cs CESIUM	56 137.33 Ba BARYUM	57-71 La-Lu anthanides	72 178.49 Hf HAFNIUM	73 180.95 Ta TANTALE	74 183.84 W TUNGSTÈNE	75 186.21 Re RHÉNIUM	76 190.23 Os OSMIUM	77 192.22 Ir IRIDIUM	78 195.08 Pt PLATINE	79 196.97 Au OR	80 199.59 Hg MÉNÉDIUM	81 204.38 Tl THALIUM	82 212.2 Pb PLOMBE	83 208.98 Bi BISMUTH	84 (209) Po POLONIUM	85 (210) At ASTATE	Rn RADON	
87 (223) Fr FRANCIUM	88 (226) Ra RADIUM	89-103 Ac-Lr Actinides	104 (261) Rf RUTHERFORDIUM	105 (262) Db DURINIUM	106 (266) Sg SEABORGIUM	107 (264) Bh BOHRIUM	108 (277) Hs HAESIUM	109 (268) Mt MEITNERIUM	110 (281) Uum UNINUINIUM	111 (272) Uuu UNINUINIUM	112 (285) Uub UNINUINIUM	114 (289) Uuq UNINUONIUM						
Lanthanides																		
57 138.91 La LANTHANE	58 140.12 Ce CERIUM	59 140.91 Pr PRASEODYME	60 144.24 Nd NEODYME	61 (145) Pm PROMÉTHIUM	62 150.36 Sm SAMARIUM	63 151.96 Eu EUROPIUM	64 157.25 Gd GADOLINIUM	65 158.93 Tb TERBRIUM	66 162.50 Dy DYPROSIDIUM	67 164.93 Ho HOLMIUM	68 167.26 Er ERBRIUM	69 168.93 Tm THIURIUM	70 173.04 Yb YTTERBIUM	71 174.97 Lu LUTETIUM				
Actinides																		
89 (227) Ac ACTINIUM	90 232.04 Th THORIUM	91 231.04 Pa PROTACTINIUM	92 238.03 U URANIUM	93 (237) Np NEPTUNIUM	94 (244) Pu PLUTONIUM	95 (243) Am AMÉRICIUM	96 (247) Cm CURIUM	97 (247) Bk BERKELIUM	98 (251) Cf CALIFORNIUM	99 (252) Es ENSTEINIUM	100 (257) Fm FERMIUM	101 (258) Md MENDELEVIUM	102 (256) No NOBELIUM	103 (262) Lr LAURENCIUM				

Cependant, bien que largement utilisée, l'appellation «métaux lourds» est mal définie. La définition technique des métaux lourds évoque leur densité élevée. Néanmoins, on range aussi dans cette catégorie des métaux comme le zinc et le beryllium, qui ne sont pas particulièrement «lourds» ou bien des éléments potentiellement toxiques comme l'arsenic qui ne sont pas des métaux mais des métalloïdes aux propriétés intermédiaires entre les métaux et les non-métaux. Dans la pratique, les auteurs désignent généralement sous ce terme des métaux qui présentent une certaine toxicité.

Dans la suite de ce document, l'appellation «métaux lourds» a été remplacée par l'appellation «éléments traces métalliques». Elle désigne les éléments entourés dans le tableau 1: arsenic (As), beryllium (Be), cadmium (Cd), chrome (Cr), cobalt (Co), cuivre (Cu), nickel (Ni), manganèse (Mn), mercure (Hg), plomb (Pb), sélénium (Se) titane (Ti) et zinc (Zn).

1.2 ORIGINE DES MÉTAUX

1.2.1 Origine naturelle

Les métaux présents dans l'environnement ne proviennent pas nécessairement de l'activité humaine. L'activité volcanique, les feux de forêt, les matériaux géologiques, l'érosion, le lessivage, le transport éolien et les processus biologiques sont également de nombreuses sources naturelles potentielles (Tableau 2).

1.2.1.1 Pédogenèse

La concentration des éléments traces métalliques dans des sols non contaminés est essentiellement liée à la géologie du matériau parent à partir duquel le sol s'est développé. La teneur de la roche originelle mais aussi les processus pédogénétiques intervenus lors de la formation du sol ou les capacités de rétention de ces éléments déterminent les teneurs observées. Au cours de la pédogenèse, des processus peuvent lessiver ou au contraire concentrer les éléments dans différents horizons. Ces concentrations naturelles, appelées fonds pédo-géochimiques, sont variables géographiquement mais aussi localement. Les concentrations mesurées dans les roches mères sont différentes de celles mesurées dans le sol et varient sur l'ensemble du profil. La variation n'est pas toujours graduelle, des horizons de

lessivage pouvant présenter des concentrations réduites par rapport aux horizons sous ou surjacents.

Tableau 2. Teneur en métaux observés couramment dans les sols
(Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés, Annexe 2, Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs, 1998).

	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	Zn
Concentrations (mg/kg)	6	1.5	15	85	40	0.2	50	50	1	110	

1.2.1.2 Volcanisme

Les éruptions volcaniques terrestres ou sous-marines libèrent de grandes quantités de gaz carbonique et de soufre, mais aussi des métaux. On a estimé que les taux d'émission de SO₂, Cu, As, Cd, Pb et Zn étaient de 110000, 138, 13, 12, 60 et 52 t/an pour le volcan Stromboli en Italie (Gauthier et Le Cloarec 1998, Allard et al. 2000). Les mêmes auteurs estiment que l'Etna et le Stromboli émettent à eux seuls 10% de ces flux totaux estimés. Comparés aux sources anthropiques, les quantités de Pb émises par l'Etna sont insignifiantes. Par contre, les quantités de Cd, Hg, Cu et Zn volcaniques et anthropiques sont semblables à l'échelle du territoire méditerranéen (Buat-Menard et Arnold 1978).

1.2.1.3 Autres sources

D'autres phénomènes naturels comme les feux de forêt peuvent potentiellement pour remobiliser les éléments et de les transporter sur de longues distances (Caldwell 2000, Engle et al. 2006, Yoschenko et al. 2006). Au Québec, ce phénomène a été mis en évidence en juillet 2002 lorsqu'une série de feux en forêt boréale a provoqué un transport à longue distance de gaz contenant du Hg (Sigler et al. 2003).

Des mécanismes de redistribution des métaux par les végétaux contribuent à leur accumulation dans les premiers centimètres du sol. A l'aide du système racinaire, les plantes assimilent les métaux du sol et les redistribuent aux feuilles et aux branches. Ils sont restitués

en partie, et sont accumulés dans les horizons organiques du sol (Rasmussen 1998, Reimann et De Caritat 2000, Jobbagy et Jackson 2001).

1.2.2 Origine anthropique

1.2.2.1 Impact de l'activité humaine

Même si au niveau du système terrestre dans son ensemble, l'activité humaine n'apporte aucun changement dans les volumes d'éléments traces métalliques, elle change leurs répartitions, leurs formes chimiques (spécifications) et les concentrations présentes. D'un point de vue quantitatif, l'homme a un impact beaucoup plus important que les facteurs naturels. Des activités comme l'extraction et la fabrication des métaux ou la combustion de matériaux fossiles comme le pétrole ou le charbon, déplacent les métaux des réservoirs plus rapidement que les processus naturels et finalement augmentent la présence des éléments dans l'environnement (Martin et Coughtrey 1982, Nriagu et Pacyna 1988, Nriagu 1994). A des niveaux spatiaux plus larges, les rapports entre les émissions industrielles versus naturelles pour l'As, le Cd et le Pb ont été estimés respectivement à 1.6, 5.4 et 28 (Nriagu 1990).

1.2.2.2 Tendance historique générale de la contamination

Les émissions d'éléments potentiellement toxiques dans l'atmosphère ont commencé avec l'apparition de la métallurgie à l'âge de Bronze (Settle et Paterson 1980). Des analyses géochimiques réalisées sur des carottes de sédiments de lacs, de glaciers ou de tourbières ont permis de préciser les tendances globales de cette contamination (Renberg et al. 1994, Hong et al. 1994, Rosman et al. 1997, Brannval et al. 1997, Shotyk et al. 1998, Brannval et al. 1999). Ces études révèlent une diminution des ratios isotopiques du plomb $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et une augmentation des concentrations à partir de -3000 ans avant J.C..

D'une manière générale, les auteurs observent une nette augmentation des niveaux de éléments traces métalliques à partir de la révolution industrielle au 19^{ème} ou au 20^{ème} siècle. Ces résultats européens sont transposables pour l'Amérique du Nord. Les flux continus de polluants ont contribué à contaminer l'ensemble de l'hémisphère nord. Le même phénomène est observé sur le continent sud américain à des niveaux moindres (Hong et al. 2004). Des études récentes ont montré une réduction des émissions atmosphériques. Le Pb aurait régressé à des niveaux comparables à ceux observés au moyen âge (Brannval 2001).

1.2.2.3 Extraction des métaux

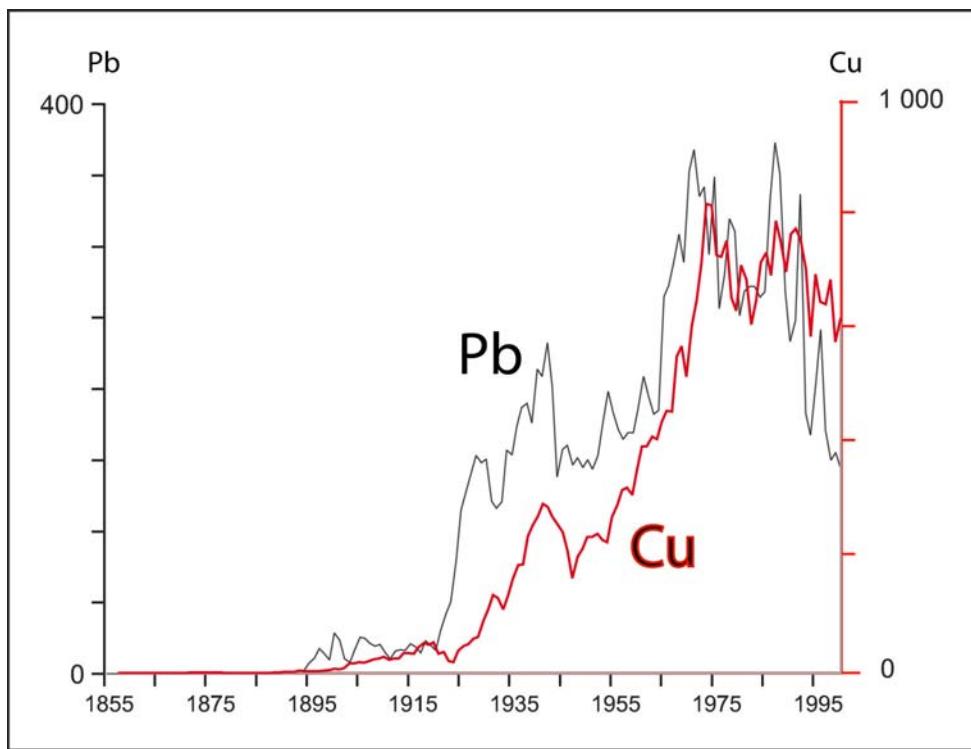


Figure 1. Production historique de Cu et Pb au Canada en milliers de tonnes
(Source: Ressources naturelles Canada, Statistiques Canada).

La production de métaux, la combustion du charbon ou des produits pétroliers sont des sources majeures d'émission de dioxyde de soufre (SO_2), de gaz carbonique (CO_2), d'oxydes nitreux (NO_x) et de métaux potentiellement toxiques (ex. Martin et Coughtrey 1982, Bindler et al. 2002). Les premières activités de fonderie de métaux connues sur le territoire canadien ont eu lieu sur les rives du Saint-Laurent, aux forges du Saint-Maurice, situées à l'embouchure de la rivière Saint-Maurice, en 1737 (Cranstone 2002). Cependant, les activités minières d'importance n'ont commencé réellement qu'au début du XX^{ème} siècle.

D'une manière générale, la production des métaux a enregistré une forte croissance de 1900 à 1975 et a sensiblement diminué par la suite (Figure 1).

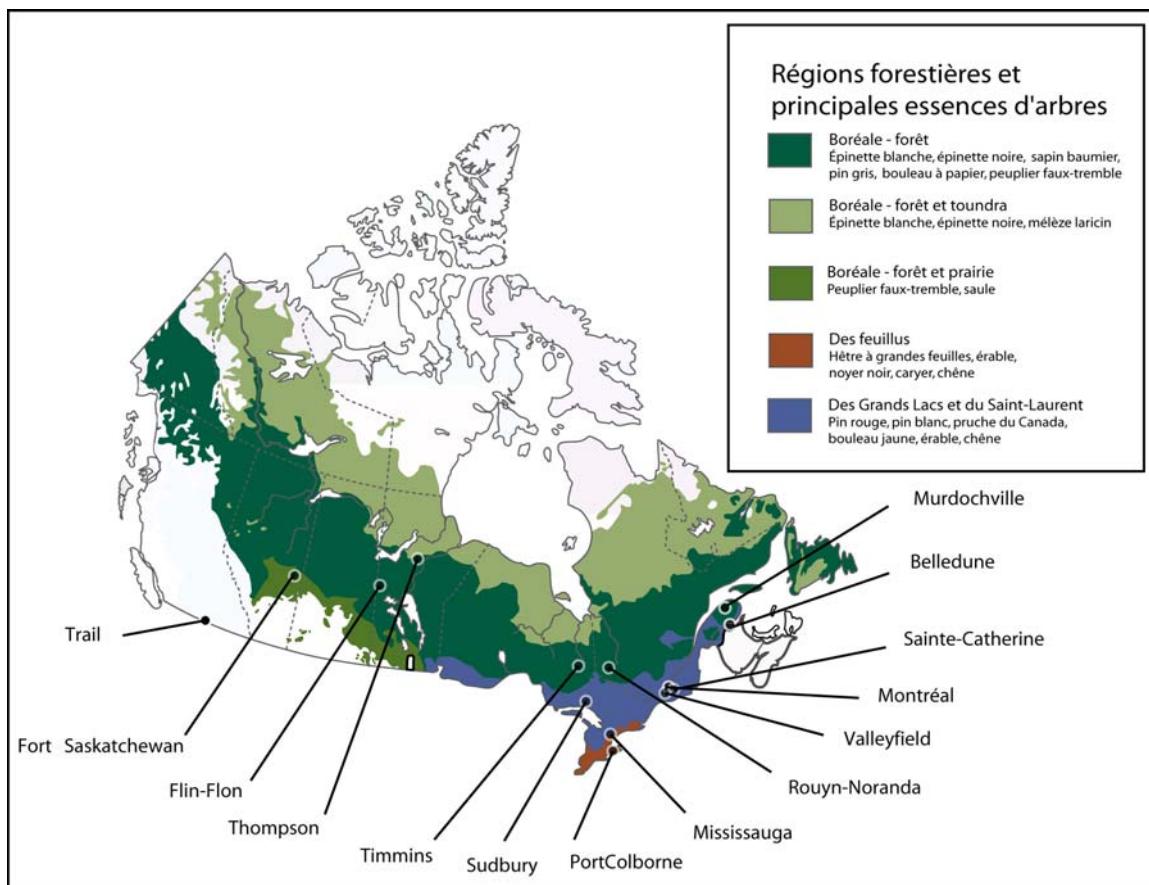


Figure 2. Localisation des principaux sites de production de métaux en relation avec les régions forestières du Canada (sources Bonham-Carter 2005, Savard et al. 2006, Service canadien des forêts).

Géographiquement, les sites de production de métaux canadiens se répartissent pour une large part sur le bouclier précambrien et plus spécifiquement dans la zone de la forêt boréale où dominent des peuplements forestiers d'épinettes (Figure 2). Au Québec, les activités minières occupaient une superficie de 36 000 ha en 1991 (Association Minière du Québec 1991) et se distribuaient essentiellement dans les régions de l'Abitibi Témiscamingue (70% des mines du Québec), la Côte-Nord et la Montérégie (Gouvernement du Québec 1992), dans un contexte spatial principalement forestier et secondairement agroforestier.

L'industrie minière génère une production de rejets solides et des polluants atmosphériques (Tableau 3).

Tableau 3. Niveaux de contamination en Pb observés dans l'air ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) et les sols (mg/Kg) à proximité de sources d'émission de polluants.

Références	Lieu	Type de source	Origine	Min-Max
Fabres et al. 1999	France	Agglomération	Air	0.07-0.27
Fabres et al. 1999	France	Agglomération	Air	0.17-0.63
Kimbrough et al. 1995		Fonderie	Sol	37-3010
Cook et al. 1993	Etats-Unis	Extraction, fusion du Pb	Sol	27-27800
Wang et al. 1992	Taiwan	Fonderie de recyclage batteries	Sol	508-372
Galvin et al. 1993	Australie	Fonderie	Sol	20-21460
Davies et Roberts 1978	UK	Mine de Zn-Pb	Sol	280-448
Davies et White 1981	UK	Mine de Pb	Sol	38-14910
Dudka et al. 1995	Canada	Mine de Cu-Ni	Sol	6-7100

Des quantités importantes de stériles et de poudres de pierre riches en sulfures métalliques sont produites chaque année. L'Association Minière du Québec les a estimés, en 1991, à 55 et 45 millions de tonnes, respectivement. Les résidus miniers sont entreposés dans des parcs actifs et inactifs couvrant au Québec une superficie de 8000 hectares (Association Minière du Québec 1991). Placés en présence d'eau et d'oxygène, les particules métalliques et les minéraux sulfurés contenus dans les résidus et les stériles produisent de l'acide sulfurique qui dissout les métaux. Les écoulements acides des aires de stockage dans les mines actives et les parcs à résidus miniers constituent alors un problème majeur. Les émissions atmosphériques constituent également une importante forme de contamination par l'industrie minière (Dudka et Adriano 1997).

1.3 RÉPONSE DES ÉCOSYSTÈMES

1.3.1 Utilisation des métaux par les organismes vivants

Un élément peut être considéré comme essentiel pour l'intégrité d'un organisme si cet élément est nécessaire au cours du cycle de vie. Les plantes doivent absorber des macronutriments (carbone, hydrogène, oxygène, calcium, magnésium, potassium, azote, phosphore, soufre), mais aussi des métaux, considérés comme des micronutriments, en plus faibles concentrations, comme Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Se et Zn. D'autres métaux comme As, Cd, Pb et Hg ne sont pas utilisés par les organismes vivants et sont parmi les plus toxiques pour les organismes vivants (Shotyk et Le Roux 2005). Ce sont des éléments non-essentiels.

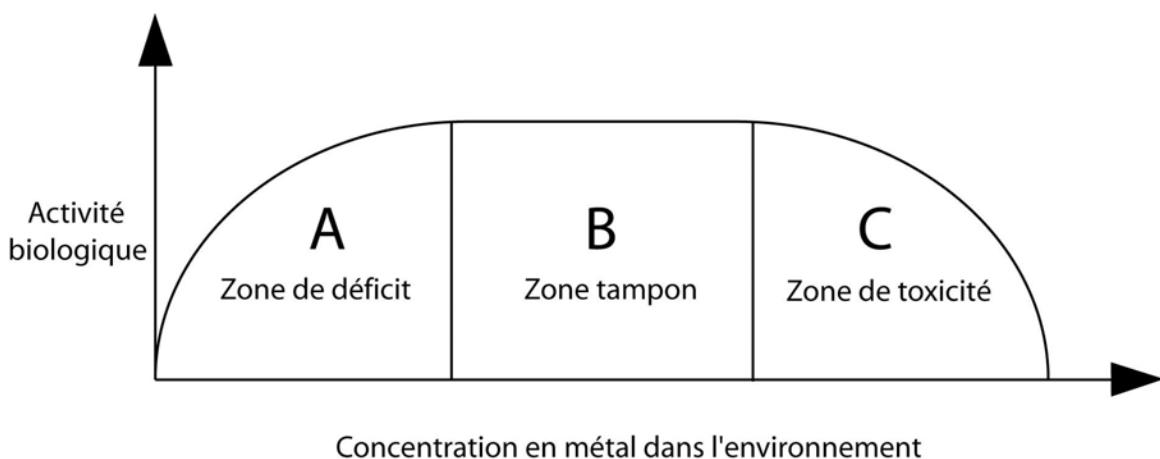


Figure 3. Schéma général de la réponse des organismes à l'augmentation des concentrations d'un métal dans l'environnement (d'après McGrath 2001).

Si les besoins en éléments essentiels sont comblés par les apports, l'intégrité physiologique des organismes est respectée. Un déficit, tout comme un excès, peut conduire à des symptômes de déficience et de toxicité. Le Fe est un élément essentiel qui joue un rôle central dans le transport de l'oxygène et le métabolisme cellulaire. Des carences en Fe peuvent générer des anémies, diminuer les fonctions immunitaires et produire des déficiences intellectuelles chez les jeunes enfants (Cooper et al. 2006).

L'apport d'un élément essentiel dans un environnement qui en contient des quantités limitées peut ainsi accroître le nombre et la croissance des individus (Figure 3A). Inversement, l'apport d'éléments non essentiels (ou essentiels mais en concentrations élevées) peut induire des phénomènes de toxicité (Figure 3C).

Tous les organismes vivants essaient de contrôler la concentration des éléments essentiels et non-essentiels dans leurs tissus (phénomène d'homéostasie). Entre les zones de déficience et de toxicité, on trouve une zone d'homéostasie, où malgré l'augmentation des concentrations de métaux dans l'environnement, l'activité biologique des organismes reste inchangée (Figure 3B).

La résistance à l'absorption des éléments toxiques est un des mécanismes adaptatifs développé par les plantes pour réguler les taux de métaux dans leurs tissus. Les arbres peuvent par exemple redistribuer leurs racines dans des horizons plus profonds, non contaminés ou bien peuvent stocker les métaux au niveau racinaire (Turpeinen et al. 2000). Des mécanismes d'excrétion des métaux par les feuilles peuvent également intervenir (McGrath 2001). A l'inverse, des plantes dites «accumulatrices» vont accumuler certains métaux dans des vacuoles, hors des zones d'activités métaboliques des cellules (Lasat 2002). Si ces mécanismes d'accumulation et de résistances sont prédominants, aucune relation linéaire entre les concentrations observées dans les cernes et celles observées dans le sol ne peut être mise en évidence (Figure 4).

Lorsque les métaux, essentiels ou non, atteignent de hauts niveaux de concentrations, ils présentent des effets nocifs pour les sols, les microorganismes, la faune et la flore des milieux terrestres et aquatiques.

Ces propriétés sont d'ailleurs utilisées en agriculture ou dans d'autres domaines pour éliminer des espèces indésirables de champignons ou de bactéries.

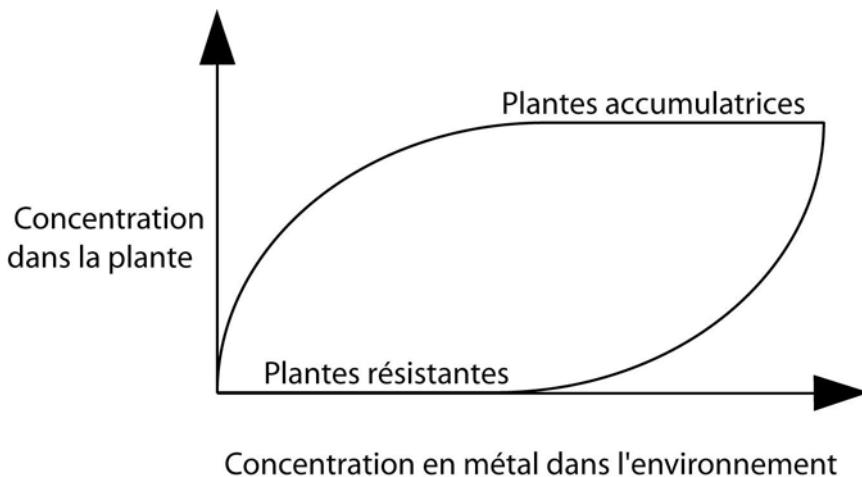


Figure 4. Stratégies d'accumulation des métaux par les plantes (d'après McGrath 2001).

1.3.2 Effets toxiques sur les sols et les organismes vivants

Les sols exposés aux retombées de contaminants atmosphériques s'acidifient et se contaminent comme ceux situés à proximité de la fonderie de cuivre et de nickel de Sudbury en Ontario qui atteignent des pH situés autour de 2.0-2.5 (Dudka et al. 1995, Dudka et Adriano 1997). Les métaux présents dans le sol deviennent sous ces faibles pH plus mobiles et plus disponibles pour les plantes et certains organismes. Des auteurs ont ainsi mis en évidence de bonnes relations linéaires entre les concentrations en Cu et en Ni échangeables dans les sols et les concentrations trouvées dans les feuilles de bouleaux à papier (*Betula paprifera*, Marsch, Dudka et al. 1996).

L'abondance et la diversité des organismes du sol sont généralement réduites par les émissions des fonderies comme dans le cas des sites contaminés de Sudbury qui sont caractérisés par une faible diversité de chlorophytes et une absence de cyanobactéries (Maxwell 1991).

Les fonderies occasionnent des dommages à la végétation adjacente, directement par les émissions ou de manière plus diffuse à travers des processus comme l'acidification des sols et la contamination par les métaux (Freedman et Hutchinson 1980, Cox et Hutchinson 1981). Dans la péninsule de Kola, en Tchécoslovaquie, des auteurs ont estimé qu'une fonderie était

responsable de la mort de 40 000 à 50 000 ha de forêt (Ayräs et Kashulina 2000). D'une manière générale, les éléments traces métalliques interfèrent avec les processus physiologiques des plantes comme la photosynthèse, les échanges gazeux et l'absorption des nutriments (Sharma et Agrawal 2005).

Les faunes subissent également les contrecoups de ces contaminations. Les changements des caractéristiques du milieu peuvent conduire à la disparition d'espèces. L'abaissement du pH des lacs et des rivières peut conduire à une détérioration ou à une destruction des milieux aquatiques et faire disparaître des oiseaux comme le Cincle plongeur (*Cinclus cinclus*) (Dixit et al. 1992, Tyler et Ormerod 1992). A la différence des contaminants organiques biodégradables, les éléments métalliques sont des substances potentiellement toxiques pour les organismes vivants qui les accumulent à de forts niveaux (McIlveen et Negusanti 1994). Les plus fortes concentrations s'observant dans les horizons superficiels du sol, il a été supposé que la contamination pouvait gagner les faunes et les flores terrestres. L'hypothèse a été vérifiée sur des faunes éloignées de toute source de contamination naturelle. On retrouve par exemple des contaminants dans les tissus d'animaux terrestres de l'Arctique canadien comme des rongeurs ou des caribous (Revue dans Gamberg et al. 2005). Comme pour les plantes, les éléments traces métalliques peuvent atteindre des niveaux de toxicité qui viennent altérer l'intégrité ou les cycles vitaux des animaux. La reproduction des oiseaux est ainsi particulièrement affectée par ce phénomène (Revue dans Fry 1995).

1.3.3 Effets toxiques sur l'homme

Ces émissions ne sont pas sans conséquence pour l'homme lui-même (Schell et al. 2006). On estime qu'un nombre important d'individus est affecté : plus de 10 millions par le Pb, 0,5 million par le Cd, 80 000 par le Hg, et 100000 par l'As (Fergusson 1990). La contamination peut se faire par inhalation, par ingestion de poussières et par la consommation de produits alimentaires (Park et Johnson 2006) ou de l'eau (De Pippo et al. 2006). L'exposition aux métaux peut avoir de multiples effets (Tableau 4) directs comme des problèmes cardiovasculaires, des lésions cérébrales mais aussi des effets plus subtils comme des effets neurologiques ou favoriser le développement de cancers. A de hauts niveaux de concentrations, des métaux normalement non toxiques peuvent le devenir. Des cas graves de santé publique ont été observés en Pologne, au Japon et en Chine (Dudka et Adriano 1997).

Au Canada, ce phénomène est également observé mais à des degrés moindres. Des cancers du poumon peuvent être causés par différents éléments tels que l'As, le Cr, le Ni, le Cd, et probablement aussi par le Be, le Cd, le Pb, et le Co. Récemment, aux fonderies de Rouyn Noranda et de Murdochville, des cas de berylliose ont été observés. Cette maladie affecte gravement le système respiratoire des individus affectés.

Tableau 4. Principaux effets associés aux éléments listés (Sparks 1995).

Elément	Effet
As	Toxique, possible cancérogène
Cd	Hypertension, dommages sur le foie
Cr	Cancérogène sous forme de Cr(VI)
Cu	Peu toxique envers les animaux, toxique envers les plantes et les algues
Hg	Toxicité chronique et aiguë
Ni	Allergies de peau, maladies respiratoires, possible cancérogène
Pb	Toxique, neurotoxique
Se	Essentiel à faibles doses, toxique à doses élevées
Zn	Toxique pour les végétaux à de fortes teneurs

Les résidents des villes situées près des mines peuvent être exposés à des poussières et d'autres matières transportées par l'érosion éolienne. L'exposition au dioxyde de soufre, aux poussières et aux oxydes d'azote peut exacerber des maladies pulmonaires déjà présentes chez des personnes atteintes par exemple d'asthme ou de maladies cardio-pulmonaires (Gosselin et al. 1986). À des concentrations entre 0,5 et 0,7 µmol/l, le plomb affecte le développement neuropsychologique chez les jeunes enfants. Ces problèmes de santé publique se retrouvent au Québec. Par exemple, jusqu'en 1979, les teneurs en plomb sanguin enregistrées dans l'organisme des enfants de Rouyn-Noranda s'élevaient à 1,01 µmol/l (moyenne géométrique), c'est à dire au-dessus des seuils critiques. À Murdochville, les mesures de plomb sanguin montrent que les pics de concentrations (>0,5 µmol/L)

coïncident avec une période où les retombées de poussières de plomb dépassent 40 kg/km²/30 jours (Chagnon et Bernier 1990).

Depuis, l'installation d'épurateurs électrostatiques par la compagnie Noranda a ramené ces taux à 0,35 µmol/l en 1991 (Gouvernement du Québec 1992). La consommation d'eau potable contaminée par l'arsenic accroît le nombre de plusieurs types de cancers, notamment du poumon, du foie, de la vessie, de l'utérus, du rein et du colon (Tsuda et al. 1995). Au Québec, des concentrations élevées d'arsenic dans l'urine des enfants ont été rapportées dans la région de Duparquet. Cette contamination aurait pour origine les dépôts de trioxyde d'arsenic abandonnés lors de la fermeture d'une mine d'or en 1957 à environ 500 mètres du village (Gouvernement du Québec 1992). L'installation pyrométallurgique a également pu contribuer à la contamination, d'autant que de l'arsénopyrite a été traitée dans les fourneaux.

1.4 CYCLE DU PLOMB DANS LES ÉCOSYSTÈMES FORESTIERS

1.4.1 Vue synthétique

Le cycle du Pb dans les écosystèmes forestiers peut être perçu de manière simplifiée comme l'échange entre 3 compartiments principaux: l'atmosphère, le sol et les arbres (Figure 5). La revue de littérature menée sur le sujet semble indiquer qu'une partie de ces flux est négligeable quantitativement.

Le Pb provenant de différentes sources, anthropiques ou naturelles, sont émis principalement sous forme de particules (1) qui sont redéposées sur le sol directement (3) ou indirectement. Les particules peuvent être adsorbées sur le feuillage (2) et lessivées par la suite (4).

Dans le sol, des mécanismes de spéciation contrôlent la présence et la disponibilité du Pb dans la solution du sol. Les écoulements verticaux de fluides (percolations, lessivages) exportent une partie du Pb libre ou associé à la matière organique labile depuis les horizons organiques supérieurs vers les horizons minéraux inférieurs (6). Le Pb biodisponible peut être absorbé par les racines des arbres (8) et ainsi redistribué vers les parties aériennes de

l'arbre (7, 5). Il retourne avec les parties sénescentes des arbres (aiguilles, branches mortes) vers les horizons organiques du sol (4). Au contraire, le Pb libre dans le sol peut sortir du système avec les fluides, par lessivage (9) et être entraîné dans les eaux souterraines.

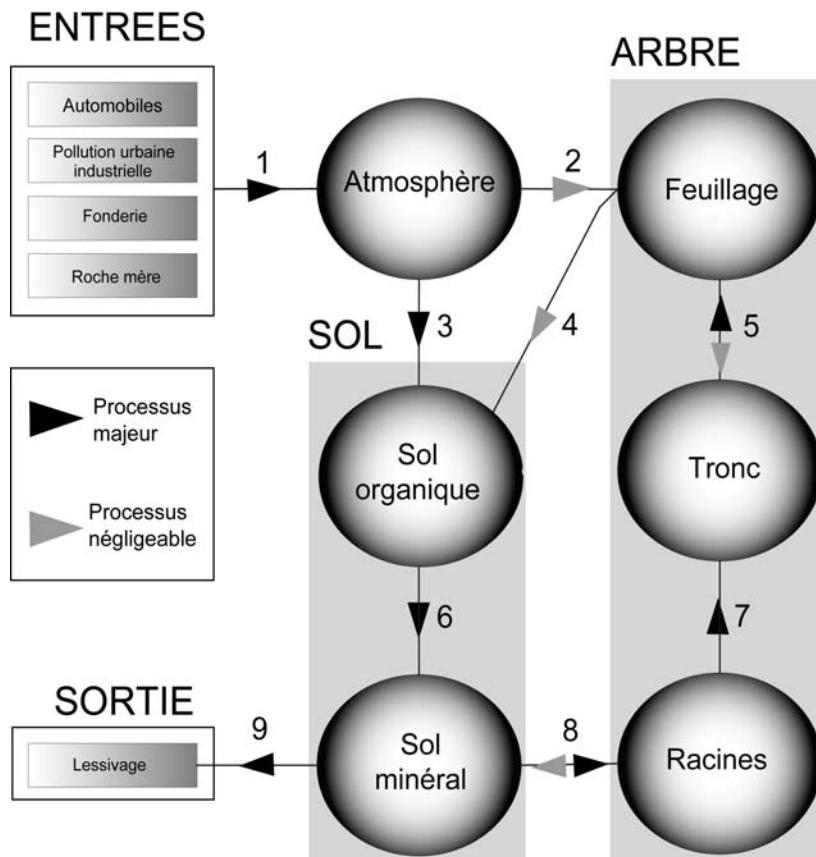


Figure 5. Cycle du plomb dans les écosystèmes forestiers.

1.4.2 Atmosphère

Les particules émises peuvent être apportées dans les écosystèmes forestiers sous forme de dépôts secs, sous la forme d'aérosols, ou bien peuvent être véhiculées sous forme dissoute par les précipitations. Ces derniers apports sont nommés dépôts humides. Bien que les deux mécanismes soient documentés (Johnson et al. 1995; Bindler et al. 1999), les études montrent que pour les climats tempérés, les dépôts humides sont quantitativement prédominants comparés aux dépôts secs (Iverfeldt 1991). Les dépôts secs, adsorbés sur la cuticule des feuilles des arbres, peuvent être lessivés par les précipitations. Ils sont alors retournés au sol

(Lombardo et al. 2001) pour constituer des dépôts humides indirects. Pour un métal comme le plomb, des auteurs ont estimé que la somme des apports atmosphérique pouvait se décomposer pour les 2/3 en dépôts humides, et pour 1/3 en dépôts secs lessivés des arbres (Iverfeldt 1991). D'autres études rapportent des taux pour les dépôts secs qui avoisinent ou même dépassent les 50% des dépôts totaux (Wang et Gaboury 1997). Pour un autre élément comme le soufre, la contribution des dépôts secs a été évalué à 1/5 des dépôts humides (Gbonbo-Tugbawa et al. 2002). Par conséquent, les dépôts secs sont souvent négligés dans les exercices de modélisation (Bélanger 2000).

1.4.3 Sol

A un niveau large, tous ces processus sont contrôlés par des facteurs locaux souvent auto-corrélos comme le drainage du sol, la température, l'humidité ou l'altitude (Guyette et al. 1992, Dambrine et al. 1993, McLaughlin 1996, Marcantonio et al. 1998, Fisher et al. 2002).

Les métaux en général et le plomb en particulier se retrouvent en concentrations importantes dans les horizons organiques et les premiers centimètres du sol (Chow 1970, Johnson et al. 1982, Hansmann et Koppel 2000, Basunia et Landsberger 2001, Brannval et al. 2001).

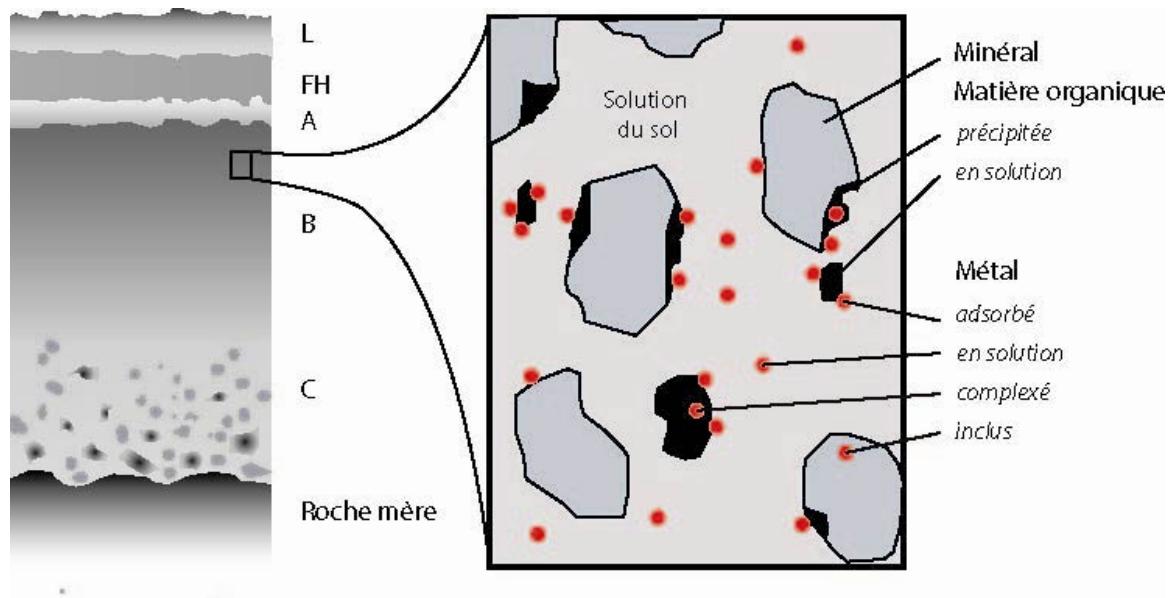


Figure 6. Différentes formes des métaux dans les sols.

Ces compartiments sont donc des réservoirs recevant les dépôts, et des lieux de stockage (Figure 6). La migration des métaux depuis les horizons organiques vers le sol minéral est liée à la décomposition de la matière organique et son transport (Bindler et al. 1999).

Les quantités de métaux biodisponibles sont fonction du pH, de la concentration des métaux en solution, de la nature de la matière organique dissoute et des oxydes métalliques (Dumat et al. 2001, Svete et al. 2001, Badawy et al. 2002, Turpeinen et al. 2000). Ces paramètres sont d'ailleurs reliés entre eux. Par exemple, en fonction du pH, les composés humiques n'ont pas la même faculté à fixer les métaux. Des auteurs proposent d'ailleurs de prédire la concentration du plomb en solution directement à partir du pH (Sauvé et al. 1997, Badawy et al. 2002). D'autres études font intervenir dans les relations des composés comme les complexes organiques (Turpeinen et al. 2000). Le pH du sol contrôle donc la disponibilité des métaux pour les plantes et indirectement les patrons observés en dendrogéochimie (Stark et al. 1989, DeWalle et al. 1991, Guyette et al. 1992, Watmough 2002).

De nombreuses autres caractéristiques du sol contrôlent la biodisponibilité des métaux dans la solution du sol. La matière organique et les oxydes métalliques (Fe, Mn et Al) peuvent participer au contrôle de la spéciation des métaux dans les sols (Johnson et al. 1982, Bindler et al. 1999, Dumat et al. 2001, Svete et al. 2001). La diffusion dans les pores des particules minérales ou directement dans la phase solide, l'occlusion des métaux par des précipités ou la matière organique, des précipitations secondaires peuvent potentiellement modifier la biodisponibilité de cations métalliques. Le potentiel d'oxydoréduction, l'activité des microorganismes contrôlent aussi la disponibilité des éléments.

Finalement, l'altération des minéraux ou les propriétés générales du sol, comme la minéralogie, vont également influencer la distribution des métaux. Kabala et Singh (2001) rapportent que le pourcentage d'argile influence négativement la disponibilité des métaux. Ceci est à relier au fait que les argiles ont un très grand potentiel d'adsorption des métaux.

Le départ des métaux du compartiment sol s'effectue principalement par des phénomènes de lessivage. La littérature bien que controversée à ce sujet, rapporte de longs temps de résidence du Pb dans les sols, dont l'ordre de grandeur varie de la dizaine à la centaine d'années (Johnson et al. 1995, Bindler et al. 1999).

1.4.4 Arbres

Les changements de la composition de l'atmosphère induits par les apports de polluants anthropiques modifient les processus écologiques à des niveaux spatiotemporels variés (Pechmann et al. 1991, Field et al. 1992, Laurance 1996). Les arbres, situés à l'interface entre le sol et l'atmosphère, y sont particulièrement sensibles.

Les arbres, comme de nombreux autres organismes, réagissent aux modifications atmosphériques. Les pluies acides peuvent agir directement sur le feuillage, ou indirectement via le sol (McLaughlin 1996). La pollution de l'air altère la cuticule du feuillage des arbres et prédispose les feuilles aux infections, à un lessivage des cations et diminue la résistance aux perturbations comme le gel (Fowler et al. 1989, Dehayes et al. 1991, L'Hirondelle et al. 1992, Vann et al. 1992, Dehayes et al. 1999, Duchesne et al. 2001). Les performances photosynthétiques sont amoindries et en définitive la vigueur des arbres est diminuée (Percy et al. 1990). Les variations de concentration des polluants dans l'air ambiant sont aussi responsables de la modification de la nutrition des arbres (Klumpp et al. 2002).

L'absorption des métaux par l'arbre s'effectue essentiellement au niveau racinaire à partir de la solution du sol. Même si des études semblent mettre en évidence une absorption foliaire du plomb (Berthelsen et al. 1995, Bindler et al. 1999, Watmough et Hutchinson 2003), l'importance quantitative de ce processus apparaît négligeable comparée à l'absorption racinaire (Legge et al. 1984, Berish et Ragsdale 1985, DeWalle et al. 1991, Cutter et Guyette 1993, Donnelly et al. 1990, Marion et al. 2001). Les métaux adsorbés à la surface des feuilles peuvent être adsorbés ou lessivés. Il en est de même pour l'absorption d'éléments comme le Pb et le Cd par l'écorce et leur diffusion dans le bois (Watmough et Hutchinson 2003).

Les patrons observés dans les cernes d'arbres se complexifient donc du fait que le sol n'est pas un système passif mais influence la biodisponibilité des éléments pour les plantes. Des relations entre les concentrations totales de métaux dans les sols et celles mesurées dans les feuilles ont été trouvées pour des bouleaux à papier (*Betula paprifera*, Marsch) (Dudka et al. 1996). Au contraire, à Shiphэм, dans le sud ouest de l'Angleterre, aucune relation entre les concentrations totales des sols et celles observées dans les plantes n'a pu être établie, et ce, malgré des très fortes concentrations (Matthews et Thornton 1982). Dans le second cas, les auteurs expliquent les résultats obtenus par le fait que les métaux sont fortement fixés sur les minéraux primaires.

1.5 SUIVI ENVIRONNEMENTAL

1.5.1 Risques de toxicité

Les risques de toxicité que font peser les métaux sur l'environnement et les populations humaines imposent aux pouvoirs publics de définir des objectifs adaptés au suivi efficace de la dynamique de ces contaminants. En effet, les métaux immobilisés dans l'environnement sont toujours en définitive relâchés plus ou moins rapidement. Les sols et les sédiments des lacs et des rivières possèdent la capacité d'absorber et de stocker les métaux. Aussi longtemps que ces puits sont capables de maintenir leur capacité de stockage et d'immobilisation des éléments, les risques de pollutions critiques sont réduits. Cependant, si les apports de métaux excèdent les capacités de stockage, où si les capacités de stockage sont réduites à la suite de changements environnementaux, des problèmes importants peuvent apparaître. Le dépassement des seuils critiques est connu sous le terme de « bombe à retardement chimique » (Stigliani et al. 1991). Sous certaines conditions, lorsque les seuils critiques sont franchis, les métaux peuvent être relâchés soudainement plutôt que progressivement. De nombreux exemples illustrent ce concept, comme la contamination par le mercure à Minamata, au Japon, attribuée à l'activité microbienne, ou encore, la mobilisation des métaux en réponse aux pluies acides dans l'est de l'Europe (Stigliani et al. 1991). D'une manière générale, les changements de capacité de stockage des écosystèmes face aux changements globaux doivent être anticipés par le suivi des apports en éléments, par l'étude des capacités de stockage et par des études de sensibilité, c'est à dire de la réponse des écosystèmes à des modifications environnementales et des flux.

Un autre aspect important du suivi des métaux dans l'environnement consiste à déterminer le temps de résilience des écosystèmes. C'est-à-dire le temps mis pour retrouver un niveau de présence de l'élément équivalent à celui qui existait avant les apports d'origines anthropiques. Les métaux, à la différence d'autres contaminants organiques, ne sont pas biodégradables et s'accumulent dans l'environnement. Sans intervention de décontamination, les écosystèmes peuvent avoir des temps de résilience extrêmement longs (Tableau 5).

Le Cd, Ni et Zn sont considérés comme les métaux qui ont le temps de rétention le plus faible (temps nécessaire pour réduire les concentrations de moitié dans un milieu donné). A l'opposé, le Pb, et le Cr ont les temps de rétention les plus longs. Le Cu occupe une position

intermédiaire (Dudka et Adriano 1997). Pour certains auteurs, le temps de rétention du Pb dans les sols varie dans une fourchette qui va de la centaine au millier d'années (Dudka et Adriano 1997).

Tableau 5. Temps de résilience aux pollutions par les métaux dans différents réservoirs (d'après Evans 1998).

Réservoir	Mécanisme d'élimination	Temps de résilience
Hommes	Excrétion	0.15-100 ans
Eau des lacs	Départ de particules, lessivage	Heures-années
Sédiments des lacs	Enfouissement	10-100 ans
Eaux de surface	Adsorption sur des particules Lessivage	Minute-10000 ans
Atmosphère	Dépôts secs et humides	Heures-jours
Sols	Érosion, lessivage, mécanismes biologiques	100 – 10000 ans

Pour certains auteurs, le temps de rétention du Pb dans les sols varie dans une fourchette qui va de la centaine au millier d'années (Dudka et Adriano 1997). Plus récemment, dans des écosystèmes forestiers, des temps beaucoup plus courts ont été mesurés. Des diminutions de concentration du plomb dans les sols ont été mesurées 10 ans après la suppression de l'addition du plomb dans l'essence (Miller et Friedland 1994) et des auteurs situent plutôt ce temps entre 25 et 75 ans (Wang et Gaboury 1997, Bindler et al. 1999). Pour juger des risques ou de la résilience de l'environnement, il est nécessaire de connaître les concentrations naturelles originelles avant la contamination (Jensen et Pedersen 2006). La connaissance de ces concentrations est également essentielle pour développer des législations concernant la présence des métaux dans l'environnement.

En résumé, un suivi efficace de ces contaminants impose de se fixer un certain nombre d'objectifs :

- identifier les métaux qui posent un problème potentiel de contamination,

-
- déterminer les sources naturelles versus anthropiques,
 - déterminer les concentrations naturelles qui peuvent être utilisées comme guide pour juger des dégradations et des efforts de restauration,
 - analyser le rôle des différents compartiments de l'écosystème dans l'immobilisation des métaux (réservoirs),
 - analyser les relations de transfert des métaux entre les différents compartiments (flux),
 - identifier les seuils critiques à partir desquels des risques importants sont associés.

1.5.2 Complémentarité des médiums

Les outils de monitoring peuvent être classés en deux grandes catégories : les indicateurs cumulatifs et les outils de suivi des dynamiques. Des matériaux comme les horizons organiques des sols fournissent de bons indicateurs de l'effet de sources d'émission sur la contamination des territoires où ils s'inscrivent (Suchara et Sucharova 2002). Du fait de leur position supérieure et leur taux de matière organique, les horizons superficiels du sol ont une forte capacité à accumuler les polluants atmosphériques. L'intérêt de ces supports est d'enregistrer un signal cumulatif de l'historique de la contamination et ils peuvent donc cerner des patrons spatiaux clairs (Ayras et Kashulina 2000). Ce sont des matériaux faciles à échantillonner qui persistent aux dégradations des écosystèmes et où l'on trouve de fortes concentrations en éléments (ce qui permet de s'affranchir des problèmes de mesures analytiques ultérieures). Par contre, dans la majorité des cas, ils ne peuvent pas permettre de retracer les dynamiques en cours ou passées. De la même façon, les lichens sont très utilisés pour mesurer les patrons spatiaux de la qualité de l'air autour des sources d'émissions (Conti et Cecchetti 2001). Dans une étude récente, les auteurs justifient leur utilisation notamment par leur capacité à moyenner les signaux atmosphériques sur une période de «quelques années» (Carignan et al. 2002). Par contre, obtenir une connaissance quantitative et ponctuelle, dans le temps et l'espace, des flux de polluants atmosphériques nécessite d'avoir recours à d'autres techniques.

A l'opposé, les réseaux de collecteurs fournissent des données précises et à un pas de temps court. Ils constituent d'excellents outils de suivi temporel des émissions. Cependant, le coût d'opération et d'entretien de chaque station limite le nombre de stations implantées dans le

réseau (Berndtsson 1993). Par contre, ces stations sont très localisées sur les territoires et ne peuvent donc pas fournir de patrons spatiaux généralisables. Pour contourner ces inconvénients, des auteurs se sont orientés vers des processus de modélisation des dynamiques (Wang et Gaboury 1997, Bindler et al. 1999). Bien que ces études soient de grande qualité, un problème inhérent à ces exercices est le manque de données mesurées pour calibrer et valider les modèles sur une base historique. Les seules données disponibles étant des informations recueillies au moment de l'étude ou sur de courtes périodes. D'autres approches privilégient la collecte et la transplantation de différents matériaux comme les lichens, les mousses ou les sphaignes (Conti et Cecchetti 2001, Goodarzi et al. 2003). Dans ces méthodes, les matériaux biologiques doivent être collectés dans des zones exemptes de contaminations, nettoyés et relocalisés sur différentes stations. Ils sont finalement récoltés après une période de temps donnée. Le nombre de manipulation et les déplacements occasionnés par ces techniques constituent une limite importante à leur utilisation.

Différents matériaux qui enregistrent les historiques d'émissions ont aussi été utilisés. Les glaciers, les sédiments de lacs et d'océans, ainsi que les dépôts tourbeux sont couramment échantillonnés pour reconstituer l'historique de conditions chimiques environnementales passées. Cependant, leur distribution dans l'espace est limitée et leur datation demeure dans bien des cas incertaine en raison de l'importance des processus de bioturbation de ces dépôts.

Au contraire, les cernes de croissance des arbres, relativement faciles à dater, couvrant une large aire géographique et constituant des chronologies s'étendant aisément à une ère préindustrielle semblent une alternative séduisante. Les méthodes dendrogéochimiques ont été utilisées avec succès pour reconstituer l'historique de l'acidification des sols (Legge et al. 1984, Berish et Ragsdale 1985, Pathak et al. 1986, Bondietti et Momoshima 1990, DeWalle et al. 1991) et de pollutions atmosphériques liées à des sources ponctuelles comme des usines, des fonderies ou des agglomérations (Symeonides 1979, Baes et McLaughlin 1984, Eklund 1995, Watmough et Hutchinson 1999). Des événements historiques particuliers, comme la suppression des alkyles de plomb dans l'essence (Ragsdale et Baes 1981), se trouvent souvent fixés dans la chimie des cernes des essences d'arbres. De manière complémentaire, les techniques de dendrogéochimie ont été utilisées pour juger de l'étendue spatiale d'une contamination (Ohmann et Grigal 1990, Savard et al. 2006). Elles sont au cœur de plusieurs

programmes de suivi des écosystèmes forestiers. Certains auteurs ont même suggéré que l'analyse des éléments dans les cernes de croissance des arbres était certainement la meilleure méthode pour suivre les tendances (Lewis 1995).

En complément du dosage des éléments dans les cernes, le dosage des différents isotopes stables et radiogéniques et le calcul de rapports isotopiques des horizons du sol permettent de discerner l'origine de l'élément et de juger de la validité des tendances enregistrées dans le dosage simple des éléments (Monna et al. 1997, Bellis et al. 2002a, Bellis et al. 2002b, Monna 2002). Dans le cas de contaminations anthropiques, le matériel parent et les horizons superficiels montrent des signatures isotopiques différentes (Chow 1970, Johnson et al. 1982, Puchelt et al. 1993, Hou et al. 1995, Hansmann et Koppel 2000, Brannval et al. 2001). Des tendances dans les concentrations en Pb observées dans les cernes de sycomores (*Acer pseudoplatanus*, L.), difficilement interprétables, peuvent s'éclaircir lorsqu'on considère les rapports isotopiques du plomb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$). Les auteurs ont ainsi pu calculer la contribution de différentes sources (sol et pollution atmosphérique) et juger de la translocation du Pb dans la tige (Watmough et Hutchinson 2002). D'autres applications ont utilisé les isotopes pour mesurer des patrons de radioactivité. Le dosage du C¹⁴ dans 40 arbres proches de Tchernobyl a permis de retracer l'étendue spatiale de la contamination (Buzinny et al. 1998). En complément aux analyses dendrochronologiques classiques, le dosage des rapports isotopiques du carbone permet également d'explorer les effets des polluants ou des changements climatiques potentiels comme les variations de précipitations annuelles (Brooks et al. 1998, Savard et al. 2007ab).

L'utilisation combinée des techniques de dendrologie classique et de dendrogéochimie permet finalement d'explorer des relations entre la croissance des arbres et la disponibilité en éléments et/ou la contamination par des polluants (Carlson et Adriano 1991).

Finalement, la complémentarité des différents médiums peut être exploitée pour obtenir un portrait plus exhaustif des situations de contaminations. Les approches multi-indicateurs sont souvent plus pertinentes que les études menées sur un seul médium (Jensen et Pedersen 2006).

1.6 LIMITES DE LA DENDROGÉOCHIMIE

1.6.1 Relation chimie des cernes - milieu

La dendrogéochimie est basée sur l'hypothèse que les concentrations en éléments dans les cernes des arbres sont reliées à l'abondance des éléments au moment où le cerne de croissance s'est formé. Ceci implique que les changements dans la concentration d'un élément dans l'environnement doivent se refléter dans des changements de concentrations du même élément dans les cernes des arbres.

Il est généralement accepté que les métaux fixés dans les cernes proviennent de leur absorption dans la solution du sol par les racines. Il est donc peu probable par conséquent que la chimie des cernes soit directement reliée aux flux de contaminants. Le transfert des éléments dans les différents compartiments suggéreraient plutôt l'existence d'un décalage dans le temps entre les signaux, déterminé par les capacités de rétention des métaux dans les sols organiques. Les études menées à une large échelle temporelle font l'hypothèse que ce décalage relié au pouvoir tampon des sols n'affecte pas les patrons globaux.

1.6.2 Absence de validation expérimentale

Bien que de nombreuses études de terrain aient été effectuées, l'hypothèse de base de la dendrogéochimie n'a, jusqu'à présent, pas été validée par des résultats expérimentaux. Des épinettes rouges (*Picea rubens*) cultivées en conditions hydroponiques et soumises à des apports en Pb variables pendant deux saisons de croissance mettent en évidence une mobilité du plomb entre les années de traitements qui viennent masquer les patrons de distribution attendus (Donnelly et al. 1990). Hagemeyer et Lohrie (1995) ont étudié le prélèvement et l'incorporation du Cd et du Zn dans les cernes annuels du xylème de jeunes épicéas communs (*Picea abies*). Ils ont trouvé que les cernes de croissance formés durant les traitements avec de fortes concentrations en Cd et Zn contenaient des concentrations plus faibles que des cernes plus anciens. Néanmoins, les résultats mettaient également en évidence une augmentation des concentrations dans le xylème depuis le centre de la tige vers sa périphérie. Hagemeyer et Weinand (1996), dans une expérience similaire menée sur des épicéas communs de 5 ans concluent que les patrons de distribution radiale du Pb dans les

tiges ne reflètent pas les concentrations de Pb dans le sol mais dépendent de facteurs physiologiques internes.

Une opposition forte apparaît entre les résultats obtenus sur des études de terrain et ceux obtenus au laboratoire. Alors que les premières confirment la validité des hypothèses de base de la dendrogéochimie, les secondes semblent les infirmer. Il faut remarquer que les expérimentations menées reposent essentiellement sur le principe de «boîte noire» où seules des entrées (les apports en éléments) et des réponses (les concentrations en éléments dans les cernes des arbres) sont considérées. Les processus qui contrôlent la spéciation des métaux dans le sol, leur absorption par les plantes et leur distribution dans les tissus sont multiples et agissent de manière combinée. En définitive, les résultats obtenus lors des expérimentations mettent en évidence les manques de connaissance quant à la compréhension fine des mécanismes ou l'impossibilité de les prendre en compte. L'absence de vérification des hypothèses de base de la dendrogéochimie n'infirme pas leur validité.

1.6.3 Translocation radiale

La translocation radiale des éléments chimiques dans les cernes des arbres est un des principaux obstacles à l'utilisation de la dendrogéochimie. Le transport radial d'éléments peut s'effectuer par l'intermédiaire de deux types de structures. Les éléments peuvent se déplacer dans le xylème grâce à des cellules de rayons distribués radialement. Les pores qui connectent les trachéides des différents cernes permettent également un échange d'éléments entre tissus adjacents. Le transport radial des substances potentiellement toxiques vers les parties internes de l'arbre pourrait être un mécanisme de détoxication (Stewart 1966). La redistribution des éléments entre des cernes d'âge différents masque les patrons temporels potentiels et les relations entre la chimie des cernes et la chimie du sol (Symeonides 1979, Kashuba-Hockenberry et al. 1994, Bégin et al. 1999, Houle et al. 2002). L'intensité des phénomènes de translocation est variable selon les éléments et les espèces d'arbres considérés et est contrôlée par les caractéristiques intrinsèques des éléments, des facteurs physiologiques de l'arbre et des facteurs externes comme les caractéristiques du sol.

1.7 DISTRIBUTION ACTIVE ET HETEROGÉNÉITÉ

Le niveau d'observation des études menées à un niveau régional pousse à envisager les arbres comme des réservoirs d'accumulation passive des métaux. A l'échelle de l'arbre, des mécanismes physiologiques mettent pourtant en évidence des phénomènes de redistribution active des éléments ou au contraire des phénomènes de ségrégation. Le cerne d'arbre perçu comme un tore homogène est au contraire hétérogène à une échelle fine.

1.7.1 Redistribution des éléments

Tous les éléments ne possèdent pas le même potentiel de mobilité (Cutter et Guyette 1993, Laclau et al. 2001, Ndzungou et al. 2006). La mobilité d'un élément dans le xylème dépend de la solubilité de l'élément, de sa charge et de son diamètre. La solubilité des éléments est variable et des ions comme K et Na sont beaucoup plus solubles que le Pb. La faible solubilité de ce dernier minimise les phénomènes de translocation radiale (Cutter et Guyette 1993). Le diamètre d'un élément est déterminé par sa masse atomique et la configuration de ses électrons. A charge égale, les ions de petits diamètres sont plus facilement déplacés que ceux possédant des diamètres plus importants. Le calcium par exemple est facilement déplacé dans les plantes (Smith 1971).

Le type d'élément considéré (essentiel ou non essentiel) et la réaction des organismes (mécanismes d'accumulation ou d'exclusion) vont induire des réponses différentes et fondamentalement non linéaires. Les arbres ont la possibilité de redistribuer les éléments essentiels comme les nutriments vers la tige au moment de la sénescence des feuilles.

1.7.2 Séquestration des métaux

Les plantes supérieures ont développé des stratégies qui leur permettent de survivre et de se reproduire dans des environnements fortement contaminés par des éléments traces métalliques. Deux stratégies opposées sont utilisées avec succès par les plantes. La première consiste à immobiliser les contaminants, la seconde au contraire vise à les évacuer des tissus. Les racines peuvent jouer un rôle important dans l'immobilisation des métaux (Baker et Brooks 1989, Dahmani-Muller et al. 2000, Turpeinen et al. 2000). Des résultats obtenus sur des plantes aquatiques (*Phalaris arundinacea*) révèlent la présence en périphérie des racines de zones de fixation des métaux en solution (Hansel et al. 2002). Après mobilisation, les métaux

en excès peuvent être séquestrés à l'intérieur des cellules des racines, dans des vacuoles (Clemens et al. 2002). Les plantes peuvent également accumuler des métaux dans leurs feuilles ce qui pourrait correspondre à des mécanismes de détoxification (Dahmani-Muller et al. 2000). Ces mécanismes de régulation peuvent masquer les modifications de disponibilité des éléments dans le sol et par conséquent peuvent altérer les réponses dendrogéochimiques (Donnelly et al. 1990).

1.7.3 Hétérogénéité et anisotropie



Figure 7. Hétérogénéité de la tige de l'arbre. Les différences de tons de gris sont liées à des différences de densité du bois. Par traitement numérique, les densités inférieures à 1 ont été éliminées. La couronne radiale montre les cernes impliqués dans le transport de la sève. Les structures internes montrent l'hétérogénéité du tronc de l'arbre (Laboratoire de tomographie de l'INRS-ETE).

Les flux véhiculés dans le xylème ne sont pas cantonnés à un seul cerne. Par exemple, chez des épiceas communs (*Picea abies*) comportant 18 cernes de xylème, entre 10 et 12 cernes

servent à la conduction des flux (Eermak et al. 1992). Les concentrations observées dans un cerne ne refléteraient donc pas uniquement les conditions de l'année de sa formation.

Le tronc de l'arbre est fondamentalement hétérogène (Figure 39). Les différences de densité du bois observées en tomographie dans les sections d'épinettes noires de Murdochville soulignent les fonctions différentes (conduction de la sève, tissus de soutien). Les fragments de cernes prélevés peuvent refléter des hétérogénéités locales.

Les capacités de fixation des cations ne sont pas isotropes dans le xylème. La concentration des sites de rétention des cations (les pectates) diminue de la moelle vers le cambium comme une fonction du rayon. Ceci explique pourquoi les concentrations de calcium dans les épinettes rouges (*Picea rubens*) matures sont ordinairement élevées dans le plus vieux bois (Momoshima et Bondietti 1990). Ces processus pourraient s'appliquer également à divers éléments. Hagemeyer et Shin (1995) ont ainsi trouvé que l'immobilisation du Pb dans le xylème chez le Pin sylvestre (*Pinus sylvestris*) dépendait de la position radiale dans la tige et atteignait seulement 15 à 40% du Pb total. Cependant, les travaux effectués sur les épinettes noires suggèrent que ce pourcentage est beaucoup plus élevé (Richer-LaFlèche, non publié). Des changements saisonniers du pH et de la concentration de molécules complexant les cations (exemple : aminoacides ou citrate) ont lieu dans le xylème chez différentes espèces d'arbres (Rennenberg et al. 1994). Ces changements peuvent donner lieu à des phénomènes de remobilisation du Pb dans le xylème.

L'anatomie du bois joue un rôle fondamental et ce à différents niveaux. Pour la tige par exemple, la mobilité et la redistribution radiale des éléments sont reliées à la perméabilité hydraulique radiale, exacerbés chez les espèces à pores diffus (Bégin et al. 1999, Watmough et Hutchinson 2002) ou encore, pour N et P chez des eucalyptus, à l'âge de l'arbre quand le cerne a été formé (Saint-André et al. 2002). D'autres auteurs relèvent que la distribution des métaux dans une section d'arbre est loin d'être isotrope. Le bois de compression, développé en réponse à des contraintes mécaniques anisotropiques (comme le vent), possède des concentrations plus élevées (Prohaska et al. 1998). Dans tous les cas, la mobilité des éléments dans l'arbre est invoquée pour rendre compte des effets observés.

Au niveau d'un cerne annuel, des études ont montré une forte hétérogénéité des cellules en fonction de leur période de formation ou de la présence de stress (Cournoyer et Bégin 1992, Cournoyer et Filion 1994). Une étude récente portant sur la chimie fine des cernes (ablation

laser avec couplage à un spectromètre de masse) met en évidence de la même manière que les métaux ne sont pas distribués de manière homogène dans un cerne annuel (Brabander et al. 1999). Certains métaux comme le Cr ou l'As sont fortement concentrés dans le bois de printemps alors que d'autres comme le Pb, le Cd et le Zn semblent plus uniformément répartis. Cette hétérogénéité pourrait introduire des artefacts dans les enregistrements dendrogéochimiques et masquer les évolutions historiques d'un contaminant comme l'As par exemple.

1.8 PROPOS DE LA THÈSE

1.8.1 Objectifs

De nombreuses études concernant la contamination de l'environnement, naturel ou urbain, servent à quantifier les niveaux de contamination à un moment donné. Elles n'ont pas pour vocation de retracer la dynamique de la contamination. La compréhension dynamique de la présence spatiale des polluants est moins souvent explorée du fait en partie, du manque de médium adéquat (cf. Introduction, les outils de monitoring). La dendrogéochimie malgré ses limitations, offre la possibilité de disposer d'une profusion de stations d'enregistrements ouvrant la voie de modélisation spatiotemporelles. Les arbres, par leur capacité à fixer dans leurs cernes l'historique de la perturbation constituent un support privilégié. Bien que les techniques de dendrogéochimie soient controversées, notamment parce qu'elles n'ont jusqu'à maintenant jamais été validées expérimentalement, elles offrent la possibilité d'une profusion de stations d'enregistrements.

A notre connaissance, les études utilisant cette technique reposent exclusivement sur des dispositifs d'échantillonnage utilisant quelques stations ponctuelles disposées sur un gradient de contamination, à la manière d'un réseau de stations météorologiques. Sur chaque station, plusieurs arbres sont échantillonnés. Ce projet de doctorat explore la possibilité alternative d'utiliser un dispositif d'échantillonnage de type géostatistique, où l'intensité d'échantillonnage est réduite sur chaque site afin de couvrir plus également le territoire.

L'objectif est donc de reconstruire la dynamique spatiotemporelle des contaminants. Notre étude s'appuiera sur la chimie des cernes du bois des arbres mais d'autres médiums (lichens,

horizons organiques des sols) seront utilisés pour vérifier la concordance des résultats. Le contexte choisi est celui d'un écosystème forestier contaminé par un complexe pyrométallurgique. Cet objectif général a été décomposé en sous-objectifs qui sont autant d'hypothèse de recherche. L'étude a été menée dans un écosystème forestier relativement isolé des pollutions atmosphériques diffuses et possédant une source ponctuelle de contamination: un complexe pyrométallurgique. Dans une première partie, nous avons testé l'hypothèse que la fonderie avait perturbé la croissance des arbres durant sa période de forte activité au moyen d'une approche méthodologique novatrice (annexe I). Il a s'agit, dans une seconde partie (annexe II), de vérifier l'origine des polluants et la contribution du complexe métallurgique aux patrons de contaminations. Les analyses ont porté sur les concentrations en métaux et les ratios isotopiques du plomb dans les lichens de la péninsule ainsi que dans minérais utilisés dans la fonderie. A ces études qualitatives, une troisième partie s'est donnée pour objectif de quantifier les stocks de polluants présents ainsi que de préciser leur distribution spatiale à un niveau régional (annexe III). D'un point de vue méthodologique, cette recherche s'est appuyée sur une modélisation déterministe de la diffusion des polluants depuis leur source et l'interpolation géostatistique des données. Finalement, l'étude a cherché à replacer dans un contexte dynamique les patrons de contamination mis en évidence (annexe IV). L'analyse dendrogéochimique des cernes d'arbres a fourni les données d'entrée aux modélisations spatio-temporelles subséquentes.

1.8.2 Organisation de la thèse

La thèse est organisée en 6 parties. L'analyse bibliographique de la première partie présente les origines de la présence des éléments traces métalliques dans l'environnement ainsi que la réponse des écosystèmes à ces éléments. Une analyse des flux et des stocks dans les écosystèmes forestiers est présentée ainsi que la notion de risque associée à la libération des métaux. Les deux parties suivantes (parties II et III) traitent des méthodes transversales employées pour réaliser ce projet. Des considérations plus spécifiques sont détaillées au sein des 5 articles annexés au document. La partie suivante (IV) consiste en une synthèse des résultats présentés dans l'ensemble des articles et les résitue dans une interprétation globale (partie V). Des perspectives au projet sont également présentées. La dernière partie (VI) liste les références bibliographiques utilisées. Ces 6 parties constituent une présentation générale

du travail réalisé et une synthèse des résultats obtenus. Chacun des points traités se retrouve détaillé dans la suite du document, dans les 4 annexes.

Les quatre annexes proposent une progression graduelle de la compréhension du phénomène étudié. Dans un premier temps, il s'agit de vérifier si les arbres entourant la fonderie portent les traces d'un effet relié à l'émission potentielle de contaminants (annexe 1). Les lichens permettent ensuite de cerner plus précisément l'origine des éléments (annexe 2). Ces deux premières annexes sont qualitatives. Les deux suivantes plus quantitatives. Dans l'annexe 3, le propos est de dégager le patron spatial des contaminants et d'estimer des stocks de plomb présents dans les sols organiques. Cette image de la contamination est statique. Elle est resituée dans une dernière partie dans un contexte dynamique grâce à l'apport de la dendrogéochimie (annexe 4). Cette logique est reprise dans la partie « synthèse des résultats ».

Partie II

Système étudié

2.1 PLANIFICATION DE L'ECHANTILLONNAGE

2.1.1 Zone d'étude

Le centre de la péninsule gaspésienne, au Québec, présente des caractéristiques intéressantes pour étudier la dynamique spatiotemporelle des contaminants. Un complexe pyrométallurgique construit à Murdochville a fonctionné de 1955 à 2001 et a contaminé les écosystèmes forestiers adjacents. A l'opposé, les quantités de contaminants en provenance d'autres sources régionales sont réduites (Hendershot et Jones 1989, Mc Laughlin 1996). Du fait de sa position géographique, la péninsule gaspésienne ne reçoit que peu de polluants atmosphériques de sources lointaines d'origine anthropique. Les zones situées à proximité des centres urbains, au contraire de notre zone d'étude, sont l'objet de contaminations non négligeables, d'origines variées, qui peuvent masquer les patrons de contamination d'une source ponctuelle que l'on cherche à étudier spécifiquement (Monna et al. 1997). L'usine ayant cessé de fonctionner en avril 2002, ce site offre l'occasion d'étudier un phénomène de décontamination progressif du milieu forestier.

La zone d'étude présente des peuplements forestiers âgés susceptibles d'avoir enregistré la contamination sur une longue période. L'épinette noire (*Picea mariana*, (Mill.) BSP), espèce dominante dans la zone d'étude, se prête bien aux analyses dendrogéochimiques. Les éléments y sont peu mobiles ce qui atténue les risques de translocation radiale (Cutter et Guyette 1993). Les peuplements forestiers de Gaspésie sont très affectés par coupes forestières. La surexploitation favorise la présence d'un important réseau de chemins sillonne le centre de la péninsule rendant les sites plus accessibles.

Des données de concentrations d'éléments dans des lichens recueillies par Marc Richer-LaFlèche, à l'automne 2001, ont été utilisées pour circonscrire une zone d'étude potentiellement affectée par les émissions polluantes de la fonderie (Figure 8).

2.1.2 Compilation de l'information géographique

Le mode d'échantillonnage choisi est de type aléatoire stratifié, avec exclusion de classes. Un échantillonnage de type régulier n'était pas envisageable du simple fait que les peuplements d'intérêt comme décrit plus loin, n'occupent qu'une surface restreinte de la zone d'étude (Figure 8).

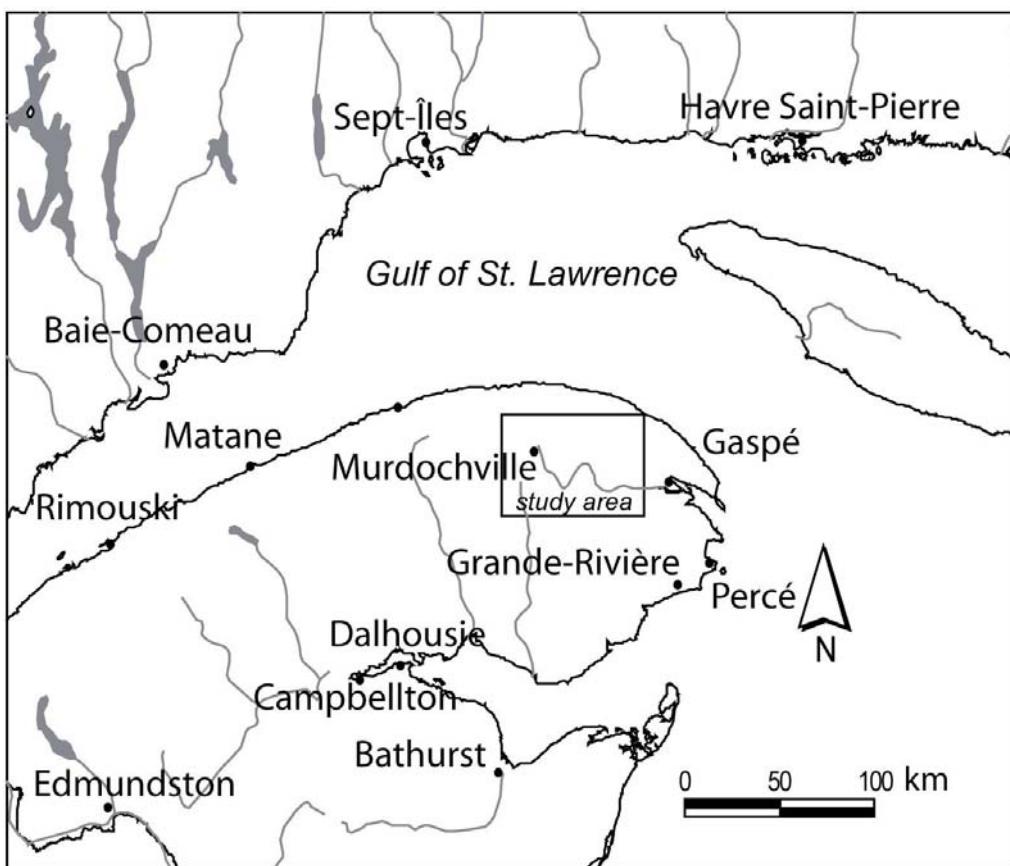


Figure 8. Zone d'étude.

La stratification a été effectuée sur les principales variables pouvant influencer la physiologie des arbres et le comportement des éléments dans le sol. Les classes de ces variables retenues pour l'étude sont celles qui ne présentent pas de conditions extrêmes limitantes pour le fonctionnement des arbres ou la dynamique des éléments (comme un mauvais drainage du sol par exemple).

Dans un premier temps, l'information spatiale nécessaire a été compilée. Elle provient de couches vectorielles ArcView ou ArcInfo au 20 000^{ème} obtenues essentiellement du Ministère des ressources naturelles (fond cartographique, bases de données spatiales du dernier inventaire forestier). D'autres documents ont été ajoutés afin de prendre en compte les perturbations comme les incendies et les coupes forestières (orthophotographies au 1:50000 du gouvernement fédéral, polygones de coupes forestières du Ministère des ressources naturelles du Québec).

L'information spatiale concernant l'hydrographie (lac, rivière, ruisseau), l'orographie (modèle numérique de terrain, pente, orientation des pentes), la géologie, les dépôts de surface, le drainage, les peuplements forestiers, les voies d'accès (routes, chemins carrossables) a été compilée dans un Système d'Information Géographique (SIG).

2.2 HISTORIQUE DES ACTIVITÉS MINIÈRES

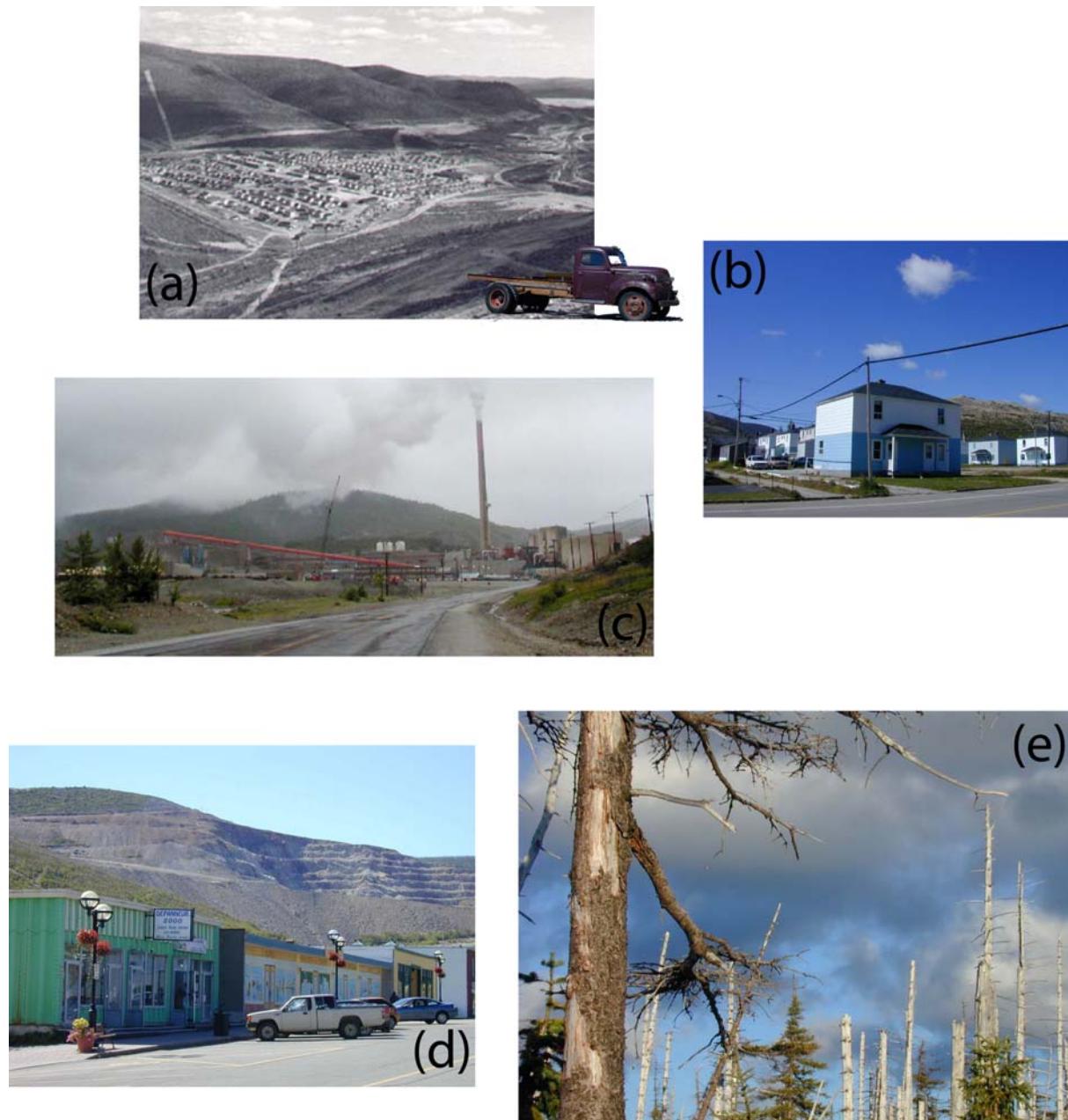


Figure 9. Historique des activités minières.

Pendant près de 40 ans, des opérations d'extraction de minerais et de raffinage du cuivre ont été menées dans la région de Murdochville (Tableau 6). En 1953, la compagnie Noranda compte 900 employés (Figure 9, a). L'expansion atteint son maximum en 1974 (Figure 9, b). Tout au long de la période d'exploitation, les opérations de raffinage ont produit des

quantités importantes de polluants atmosphériques (Figure 9, c). Après l'interruption des activités en 2002, la ville s'est peu à peu vidée de ses habitants (Figure 9, d). Les peuplements forestiers situés à proximité du site sont fortement affectés (Figure 9, e).

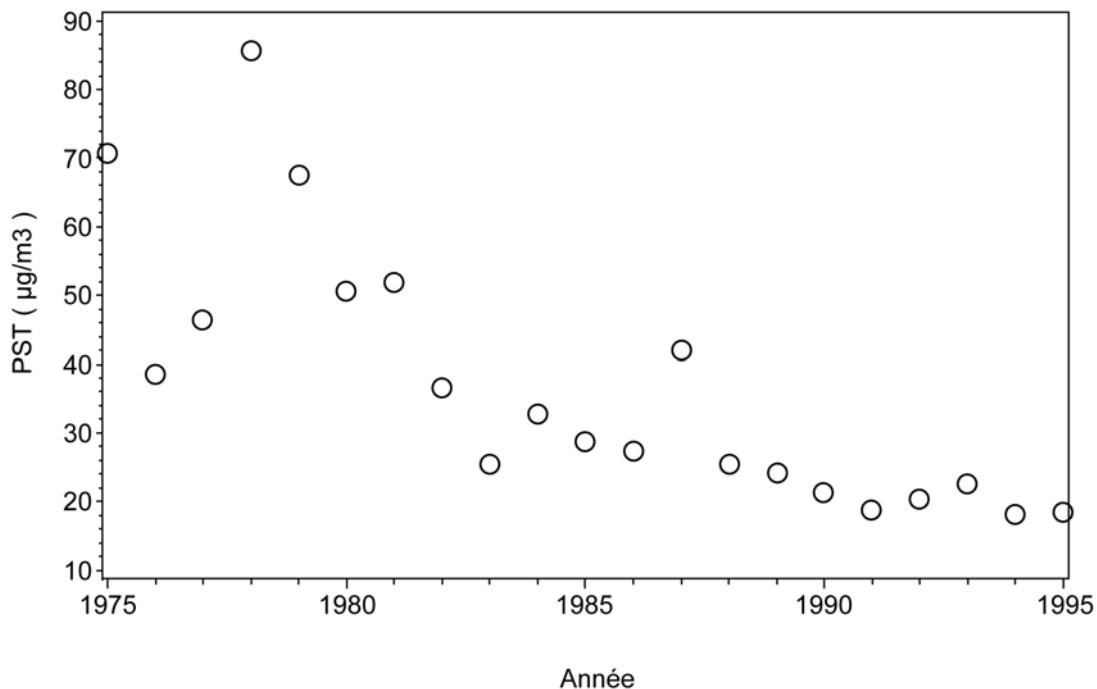


Figure 10. Tendance historique des concentrations moyennes annuelles de particules en suspension totales dans l'air (PST). Données de la station de Murdochville (Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, MDDEP).

Le raffinage a concerné les minéraux extraits sur place puis des concentrés de diverses origines sont venus compléter les minéraux extraits localement. Les productions de Cu et Zn ont été estimées à 103 000 t/an en 1995 (Newhook et al. 2003) et se sont accompagnées de rejets atmosphériques notables. Les mesures effectuées en 1997 à une distance de 1.5 km de la raffinerie montrent que les concentrations moyennes annuelles de As, Cd et Pb dans l'air étaient de 0.028, 0.001 et $0.197 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Newhook et al 2003). Les concentrations de dioxyde de soufre (SO_2) dans l'air étaient alors de $33.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Il a été estimé que ces émissions présentaient un risque pour l'environnement et la santé humaine (Bison 1997, Newhook et al. 2003). Les concentrations de polluants rapportées pour l'année 1997 correspondent à une

période de diminution des rejets atmosphériques. Ceci est illustré par les enregistrements des émissions de la station de mesure localisée à Murdochville. Les données montrent une nette diminution des concentrations de particules en suspension totales dans l'air depuis 1975 en particulier depuis les années 90 (Figure 10). Une partie de la baisse des retombées de PST est sans doute reliée à la mise en place de filtres électrostatiques dans la cheminée principale de l'usine pyrométallurgique.

Les données fournies par la compagnie Noranda et les services gouvernementaux font état d'une réduction de plus de 60% des rejets atmosphériques de As, Cd, Ni et Pb entre 1988 et 1995 (Environnement Canada 1997). En l'absence de données pour les périodes plus anciennes, on peut faire l'hypothèse conservatrice que les émissions atmosphériques étaient au plus du même niveau que celles observées en 1988 (Annexe 4).

Tableau 6. Historique des opérations minières à Murdochville.

Date	Hab	Epl	Événements
1909			Découverte de roches qui contiennent du minerai de cuivre par Alfred Miller dans la rivière York.
1921			Identification de la source du minerai par les frères Miller: monts Copper et Needle. Sondages géologiques (Bell, A. M., Noranda).
1940			Noranda estime à 19,6 millions de tonnes, d'une teneur moyenne de 0,93% les gisements de cuivre des monts Copper et Needle. Interruption des travaux durant la guerre.
1950			Début des travaux d'aménagement du site minier par la Gaspé Copper Mines appartenant à la compagnie Noranda Mines.
1951			Développement de la mine souterraine. Décapage de la mine à ciel ouvert. Construction de la fonderie.
1952			Installation d'un premier campement sur le site de la future agglomération.
1953	900		Fondation de la ville de Murdochville (Murdoch, J., premier président de la compagnie). 300 logements.
1955 (9 déc)			Mise en exploitation de la mine de cuivre et première coulée dans la raffinerie.

1957		Congédiement du leader syndical, Théo Gagné, par la Gaspé Copper Mines. Grève des mineurs de 7 mois et demi. Répression conjointe de Noranda (briseurs de grève) et du gouvernement de Duplessis (police provinciale).
1968	1000	Mise en exploitation de la mine à ciel ouvert du mont Copper.
1974	4700	2000
1978		Grève de 8 mois.
1982	1600	L'interruption de l'exploitation de la mine souterraine, de la mine à ciel ouvert et de l'usine de traitement du minerai. Licenciement de la moitié des mineurs.
1983		Alimentation de la fonderie avec des composés externes.
1985		Ouverture d'un nouveau gisement (E32).
1987		Arrêt de l'exploitation du gisement E-32 (incendie).
1989		Reprise des opérations minières (500 mineurs).
1990	2302	Exploitation des derniers gisements connus (E-29, E-34 et E-38).
1995	1713	
1996	1595	
1999 (oct)	1500	Fin de l'exploitation minière à Murdochville (épuisement des réserves de minerai).
2001	1171	Licenciement de 300 personnes.
2002 (30 avr)		Fermeture définitive de la fonderie.
		Licenciement de 300 personnes.
2002 (16 juin)		70% de la population de Murdochville se prononce pour la fermeture de la ville (consultation du Syndicat des Métallos).
2002 (août)		Lors du référendum organisé par la municipalité, 65% de la population vote pour la fermeture de la ville (référendum municipal).
2006	850	Construction d'un parc éolien

Hab = nombre d'habitants; Epl = nombre d'employés.

2.3 PHYSIOGRAPHIE

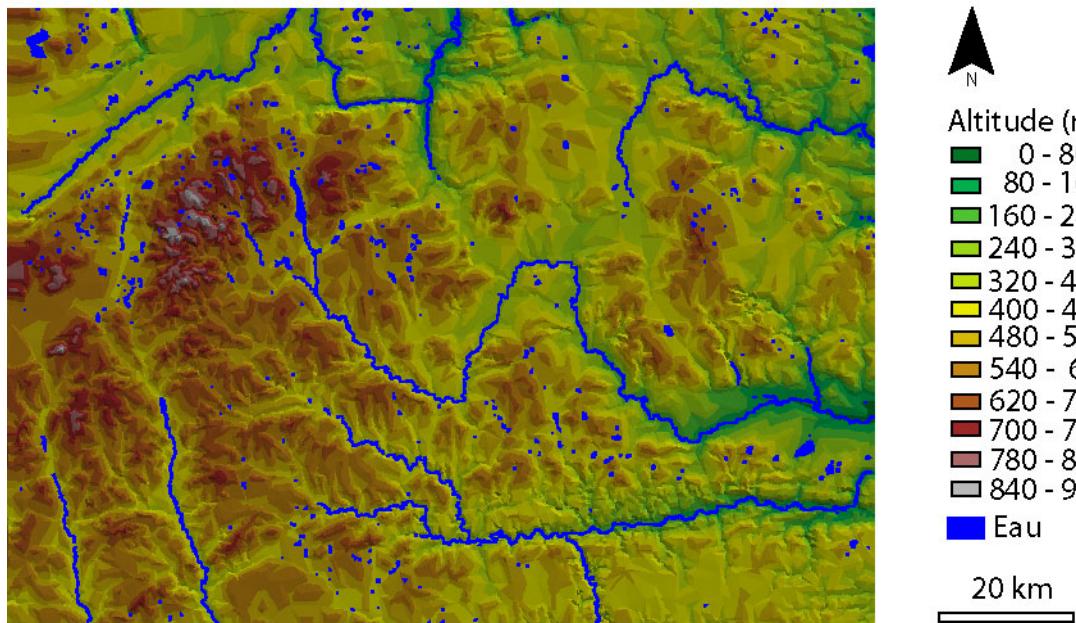


Figure 11. Modèle numérique de terrain.

Dans la zone d'étude, l'altitude varie entre 8 et 1000 m (Figure 11). Un gradient est-ouest est observé. La partie ouest de la zone, qui correspond au centre de la péninsule est aussi celle où l'altitude est la plus importante globalement. Localement, la variabilité altitudinale est forte. De nombreuses vallées glaciaires, entaillent le relief (Hétu et Gray 1985). La transition entre les zones hautes et basses est rapide et s'accompagne donc de fortes pentes.

L'altitude peut donc conditionner de manière directe l'importance des retombées atmosphériques ou indirectement, par sa variabilité, en modifiant les conditions locales comme la pente ou le drainage des sols.

2.4 GÉOLOGIE ET DÉPÔTS DE SURFACE

2.4.1 Histoire géologique de la Gaspésie

La géologie de la Gaspésie est complexe, en raison des différents épisodes tectoniques et métamorphiques qui s'y sont succédés à différentes époques. La roche mère de la péninsule

gaspésienne est précambrienne. L'accumulation sédimentaire au Précambrien et à l'Ordovicien a formé la future Gaspésie. Les phases de fermetures océaniques et de collisions entre les arcs volcaniques et le continent Nord Américain ont conduit à la formation de hautes montagnes (aujourd'hui la partie nord de la péninsule) et d'une vallée: le géosynclinal de Gaspé. L'érosion a graduellement rempli le bassin durant le Silurien et le début du Dévonien (Bourque et al. 1995). L'orogenèse acadienne, au milieu du Dévonien, a fracturé le géosynclinal de Gaspé et s'est accompagnée d'une activité volcanique qui a conduit à la formation des unités volcaniques des Monts Lyell, Tuzo et du dôme de Lemieux. A la fin du Permien, une nouvelle période d'orogenèse a formé la chaîne des Appalaches (Williams 1979). Finalement deux formations dévonniennes dominent la vallée de la rivière York. Dans la partie haute, ce sont des roches carbonatées et des marnes calcaires de la formation de l'Indian Cove et dans la partie basse on trouve des marnes et des grès de la formation de la rivière York. On y trouve des gîtes de pétrole et de gaz.

A proximité des mines de cuivre de Murdochville, les formations dévonniennes ont été intrudées par des monzonites. L'interaction entre ces roches plutoniques et les roches sédimentaires encaissantes, a produit les dépôts de cuivre exploités sur le site. Aujourd'hui, des formations rocheuses issues de roches du manteau (péridotite du Mont Albert), de roches volcaniques (basalte, métabasalte, rhyolite, amphibolites, roches volcaniques et intrusives mafiques) ainsi que les roches très métamorphisées (gneiss) côtoient des roches sédimentaires (calcaires et grés). De plus, une bonne proportion des formations affleurantes est constituée de roches dérivées d'origines diverses comme les groupes de Saint-Roch, de Sillery, de Shefford et de Trinité constitués de roches marneuses, d'ardoises vertes et rouges, de grès, de calcaire et de basalte.

L'information concernant la géologie des formations de surface a été synthétisée dans une carte (Veillette et Cloutier 1993). Les dépôts superficiels les plus répandus sur les hauts plateaux consistent en un manteau résiduel de moins de 1m recouvrant le substrat rocheux. Ils sont constitués de fragments rocheux anguleux inclus dans des matrices de type sablo-silto-argileuses ou bien d'altérites provenant du substrat rocheux. Les colluvions et les dépôts alluviaux sont les sédiments postglaciaires les plus répandus. Ils occupent les fonds de vallées. Des tills minces se présentent sous forme de placages discontinus. La plus grande étendue forme une bande allongée d'est en ouest au centre de la péninsule. Cette bande pourrait

représenter les vestiges d'une glaciation antérieure ou la phase initiale de la dernière glaciation fossilisée sous le glacier. Ces tills ont une matrice généralement carbonatée et renferment des galets de taille variable.

2.4.2 Couverture superficielle

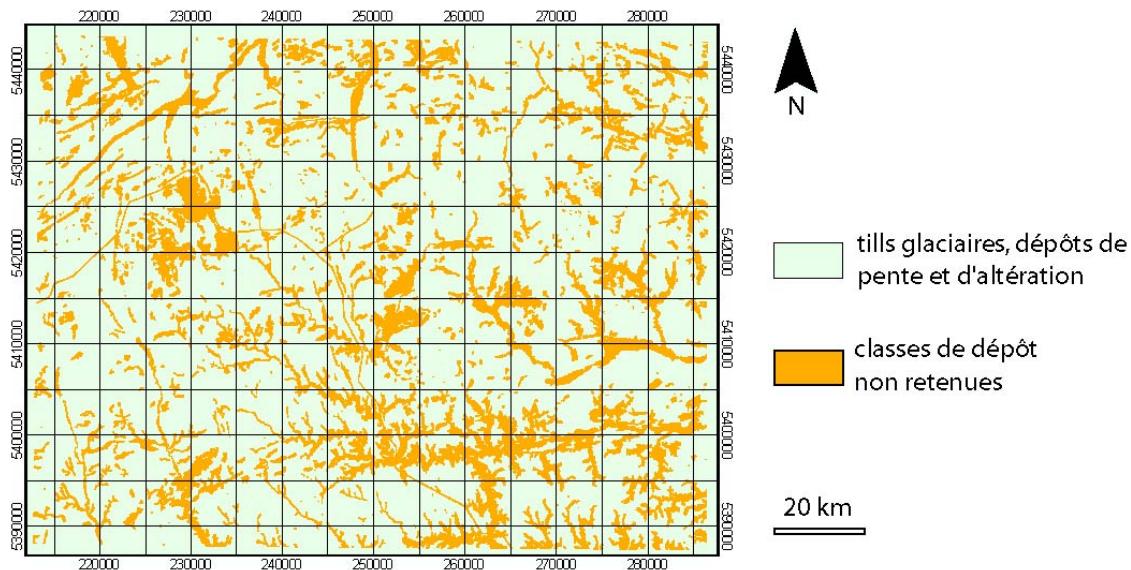


Figure 12. Dépôts de surface. Les tills glaciaires et les dépôts de pente et d'altération apparaissent en vert clair. Figurent en orange les classes de dépôt non retenues.

Malgré la présence de régolithes formés à partir de la roche en place, l'importance des épisodes glaciaires laisse supposer que la plupart des sols ne se sont pas développés sur la roche mère, mais sur des dépôts charriés par les glaciers. Une sélection concernant les dépôts de surface quaternaires ont de ce fait été préférées à une stratification sur l'information spatiale géologique.

Les tills glaciaires et les dépôts de pente et d'altération ont été retenus (classes 1x et 8x des cartes écoforestières). Ils représentent 86% de la surface totale de notre zone d'étude (Figure 12).

2.4.3 Drainage et pente

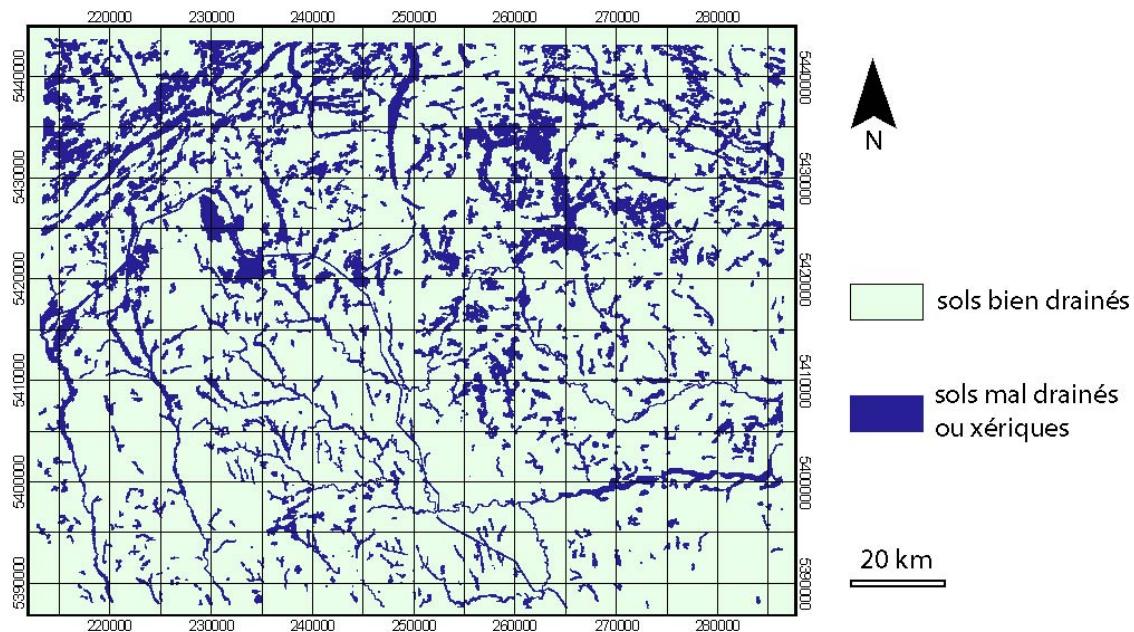


Figure 13. Drainage. Les sols mal drainés ou xériques apparaissent en bleu foncé. Ils représentent 22 % de la surface totale.

Les sols mal drainés de même que les sols xériques modifient les patrons d'absorption des éléments par les arbres (Cutter et Guyette 1993). Ils ont été par conséquent éliminés. Finalement, seuls les sols appartenant aux classes de drainage 4 et 5 (nomenclature des cartes écoforestières) ont été retenus pour l'échantillonnage soit 88% de la surface totale (Figure 13). Les pentes trop fortes, difficiles d'accès et aux conditions de drainage différentes, ont été supprimées.

2.5 CLIMAT

2.5.1 Caractéristiques climatiques

Les caractéristiques climatiques de la région ont été fournis par les données provenant du ministère des ressources naturelles du Québec pour la période 1970 - 2000. La zone d'étude présente les caractéristiques climatiques résumées dans le tableau suivant (Tableau 7).

Tableau 7. Données climatiques moyennes annuelles pour le centre de la péninsule de Gaspésie (Ministère des Ressources Naturelles).

Evapotranspiration potentielle (Méthode de Penman en mm)	489.45
Précipitations totales (mm)	1051.5
Pluie (mm)	702.3
Température moyenne (degrés C)	2.85

Comme l'ensemble des territoires exposés à la façade maritime atlantique, la Gaspésie présente comparativement de fortes précipitations annuelles et des moyennes annuelles de température plus élevées que d'autres régions du Québec situées aux mêmes latitudes (Figure 14).

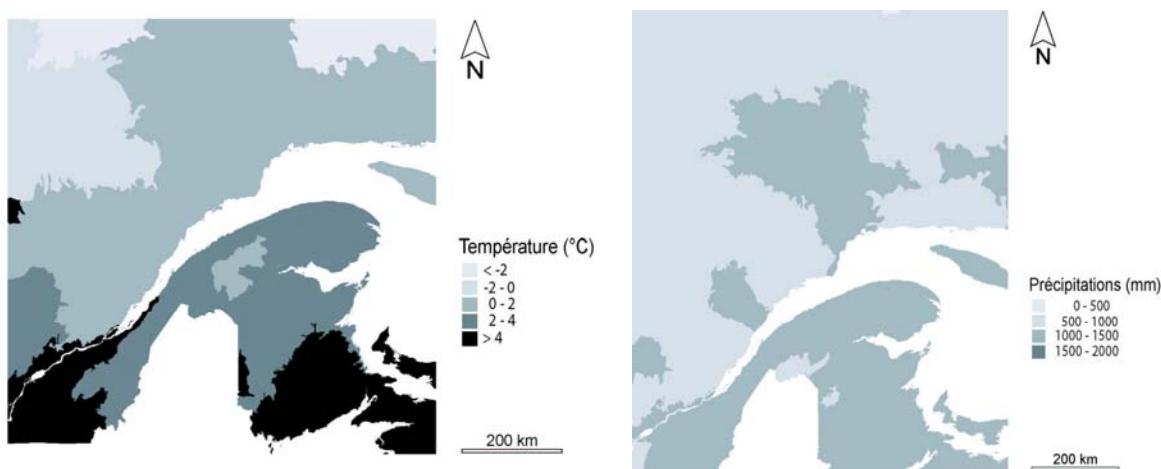


Figure 14. Patrons régionaux des moyennes annuelles de précipitation et de température (Source: Ecoatlas du Canada 2003).

2.5.2 Rose des vents

La circulation atmosphérique est un paramètre clef en ce qui concerne le transport, la dispersion et les patrons de déposition des particules. La direction des vents enregistrée par la station de Murdochville indique clairement que ces derniers soufflent de manière prédominante en provenance du NW (Figure 15). L'intensité (fréquence x vitesse) ne modifie pas ces tendances (Figure 15). Le relief contribue certainement à ce patron. L'orientation des vents semble en effet reliée à celle de la vallée de la rivière York.

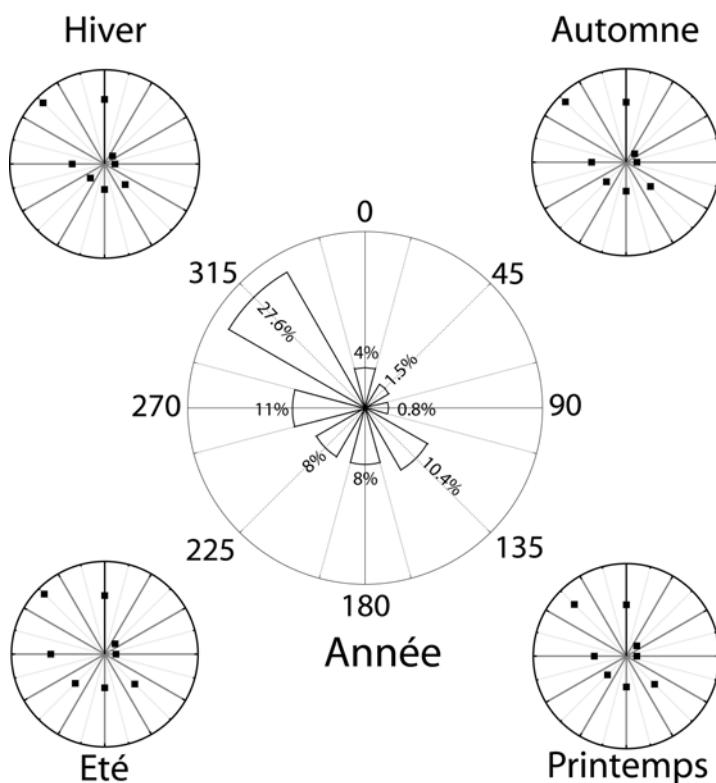


Figure 15. Rose des vents. Région de Murdochville, période 1976-1995 (Source: Environnement Canada).

Ce patron semble peu variable au cours du temps. Les vents dominants ont la même orientation d'une saison à l'autre (Figure 15). Sur la période de 19 ans étudiée, les patrons d'anisotropie des directions du vent sont stables bien que des oscillations dans l'intensité de l'anisotropie soient visibles (Figure 16). Dans l'hypothèse d'une diffusion radiale centrée sur la fonderie de Murdochville, on peut donc s'attendre à ce que les patrons de contaminations

soient anisotropiques, étirés dans la direction SE principalement, et que ce schéma soit stable au cours du temps.

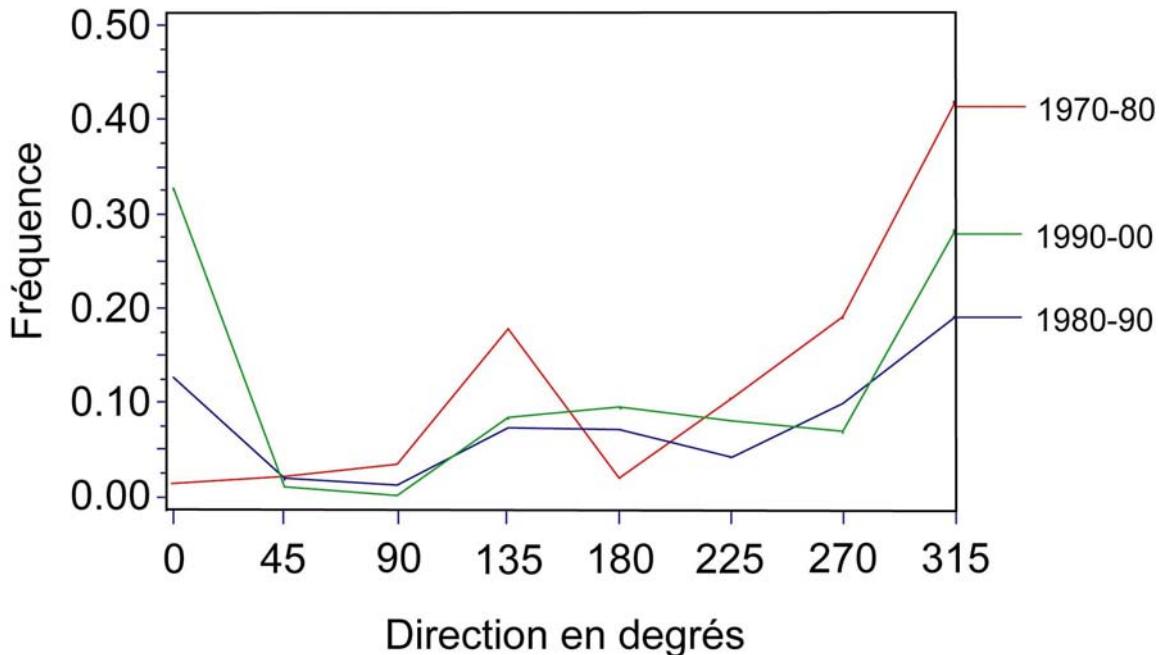


Figure 16. Evolution de l'anisotropie de la direction des vents au cours de trois décennies.

2.5.3 Dépôts atmosphériques

Les différentes études réalisées concernant les patrons de dépôts atmosphériques pour le nord est du continent nord américain, montrent que la Gaspésie reçoit de faibles quantités de polluants (Hendershot et Jones 1989, McLaughlin 1996). Les données enregistrées par les stations météo disposées au Québec confirment ce patron (Figure 17). La péninsule apparaît homogène avec de faibles retombées de S. La péninsule gaspésienne reçoit peu de pollution diffuse. Les dépôts atmosphériques d'autres sources que de la fonderie de Murdochville sont donc minimes, d'autant qu'on ne trouve aucun centre urbain d'importance à proximité.

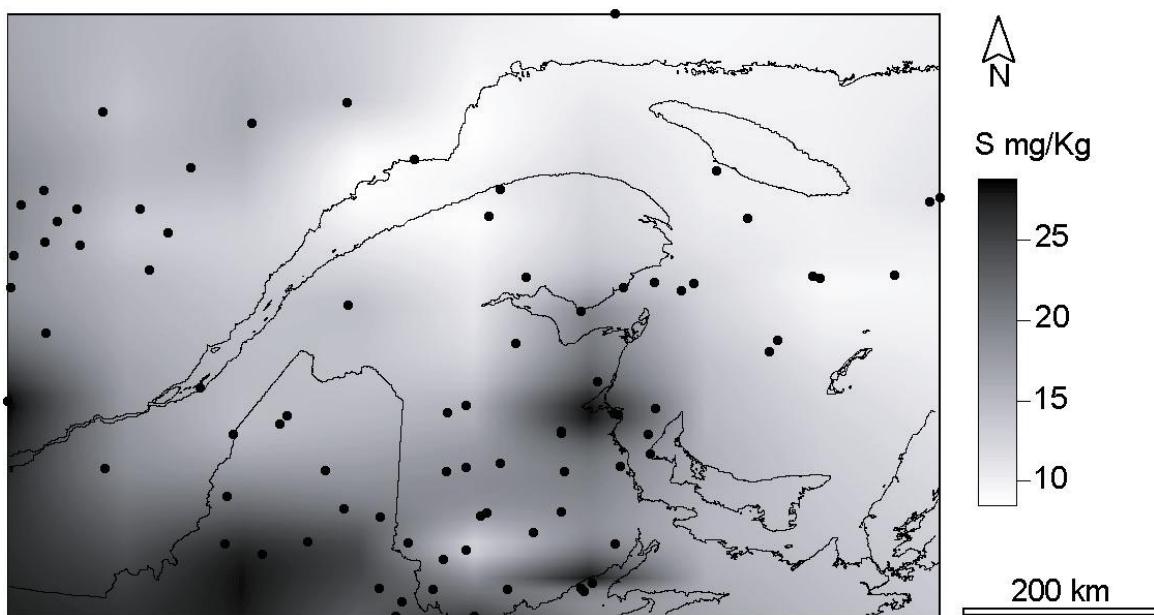


Figure 17. Patrons régionaux de dépôts atmosphériques de souffre (source : gouvernement du Québec). Les points noirs sont les stations de mesure du réseau. L'ombrage est l'interpolation géostatistique des données ponctuelles. Le krigage a été effectué avec un modèle de semivariogramme sphérique.

2.6 PEUPLEMENTS

Cutter et Guyette (1993), ont proposé dans une revue de littérature une liste d'espèces d'arbres propices aux études dendrogéochimiques. Les auteurs conseillent de choisir en priorité les espèces avec de longues durées de vie et de faibles perméabilités radiales afin de réduire les risques de retranslocation des éléments. L'épinette noire (*Picea mariana*), qui présente ces caractéristiques et qui est largement distribuée dans la zone d'étude a donc été retenue. On peut la retrouver en peuplement homogènes ou mélangée avec le sapin baumier (*Abies balsamea* L. Mill.), le bouleau blanc (*Betula papyrifera* Marsh.), l'épinette blanche (*Picea glauca* (Moench) Voss), l'érable rouge (*Acer rubrum* L.), et des peupliers faux-trembles (*Populus tremuloides* Michx.). Des espèces occasionnelles sont également inclus dans les peuplements comme le pin blanc (*Pinus strobus* L.) et le bouleau jaune (*Betula alleghaniensis* Britton). La strate arbustive est composée principalement de *Rhododendron albiflorum* (Hook.) et de *Vaccinium ovalifolium* (Sm.) (Desponts et al., 2004). Sur notre zone, cinq catégories de peuplements à

épinettes noires identifiables sur les cartes écoforestières du ministère des ressources naturelles ont été sélectionnées (Tableau 8).

Tableau 8. Surface occupée par les peuplements forestiers sélectionnés.

Peuplement	Code	S (%)
Résineux à épinette noire ou épinette rouge	RE	0.01
Pessière où l'épinette noire occupe 75% et plus de la surface	EE	13.5
Pessière à sapin ou épinette blanche	ES	8
Sapinière à épinette noire ou épinette rouge	SE	9
Peupleraie avec épinette noire ou épinette rouge	Epe	1
Total	*	31.51

Code = Code des cartes écoforestières; S = Surface occupée en %.

Afin de disposer de séries dendrochronologiques suffisamment longues, seuls les peuplements forestiers âgés de plus de 70 ans ont été retenus (Figure 18).



Figure 18. Vieux peuplement d'épinettes noires. La structure est inéquienne, les plus vieux arbres ont 250 ans.

La grande majorité des écosystèmes forestiers au Québec est l'objet de Contrats d'Approvisionnement et d'Aménagement Forestiers (CAAF), c'est à dire d'une exploitation forestière passée, présente ou à venir. La péninsule gaspésienne est donc l'objet d'une intense exploitation forestière. Les arbres sont récoltés sur des surfaces importantes (coupes à blanc) avec une protection de la régénération (Figure 19).



Figure 19. Coupe forestière avec protection de la régénération (CPRS) pratiquée dans la péninsule gaspésienne.

S'additionnent aux impacts de la coupe forestière, ceux des perturbations naturelles (feux et épidémies essentiellement). Cette déforestation intensive du territoire est particulièrement visible en Gaspésie où les peuplements forestiers âgés de 70 ans et plus sont rares (Figure 20).

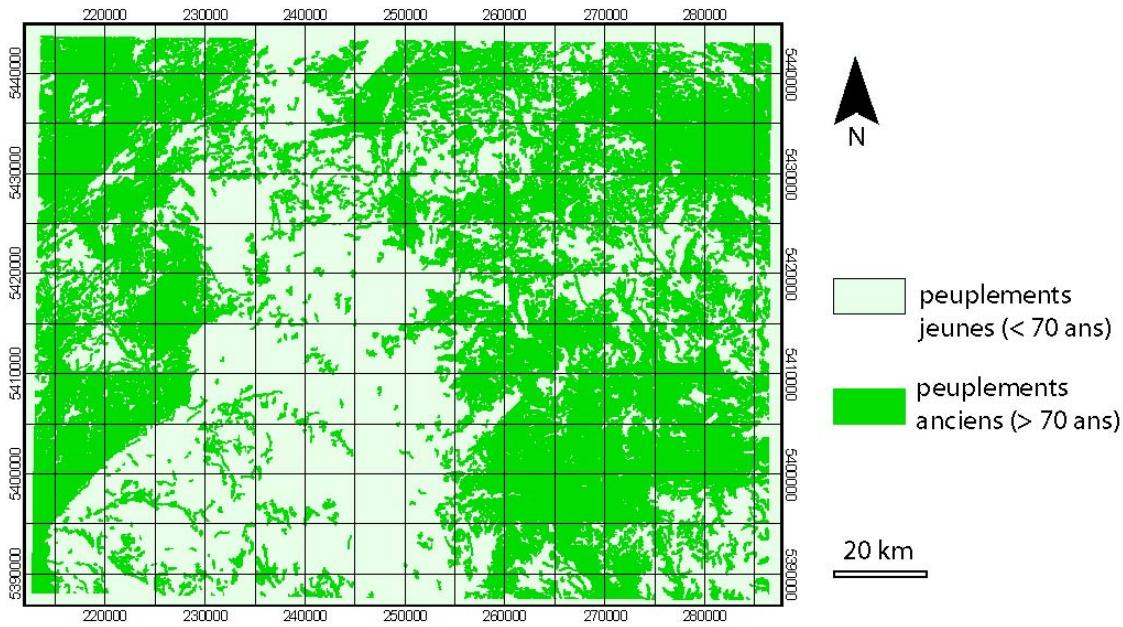


Figure 20. Peuplements forestiers âgés de plus de 70 ans (en vert foncé).

2.7 DISTANCE À LA ROUTE

La circulation automobile peut introduire dans l'environnement des quantités non négligeables de métaux même si la réduction du plomb dans l'essence en Amérique du Nord a considérablement réduit ces apports (Chow 1970, Puchelt et al. 1993, Deletraz et Paul 1998). Les pièces d'usure des véhicules, comme les pneumatiques, les freins et les pots d'échappement participent aussi à ces flux.

La proximité des axes de circulation est donc potentiellement un facteur spatial à considérer. La quantité de polluants introduits dans l'environnement par les automobiles diminue de manière exponentielle avec la distance à la route. Les travaux réalisés à proximité d'autoroutes à forte circulation notent qu'à 100 m cette influence est quasi nulle (Deletraz et Paul 1998). Bien que les routes et les chemins de Gaspésie soient peu fréquentés, une distance minimale de 200 m entre un point d'échantillonnage et la route la plus proche a été retenue. Cette distance était amenée à 100 m pour les chemins d'exploitation forestière. A l'opposé, des sites potentiels distants de plus de 500 m d'une route ou d'un chemin ont été jugés trop difficiles d'accès. Finalement, les sites d'échantillonnages ont été recherchés dans des zones tampons (buffers), sélectionnant un espace situé à une distance comprise entre 200 et 500 m des routes ou entre 100 et 500 m des chemins.

2.8 SITES POTENTIELS

2.8.1 Polygones d'intérêt

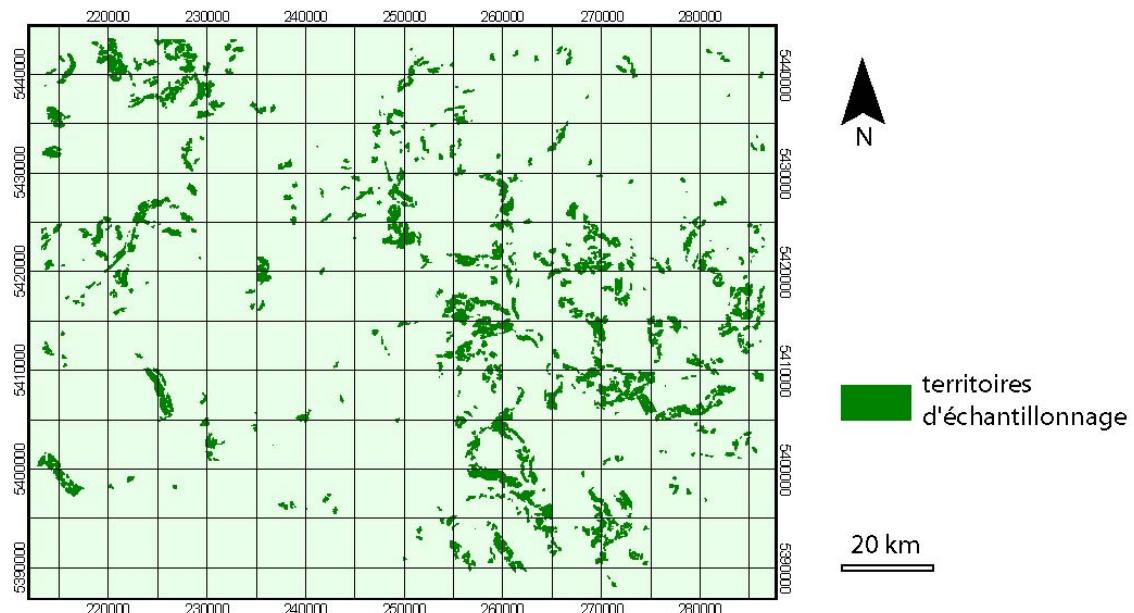


Figure 21. Territoires potentiels d'échantillonnage (en vert foncé).

Les critères énoncés ci-dessus ont permis d'éliminer une partie importante du territoire et de définir à l'opposé un certain nombre de sites propices pour la réalisation de l'étude : les sites d'échantillonnage potentiels. Les variables dépôts de surface (DEPO), drainage (DRAI), pente (PENT), peuplements (PEUP), âge (AGE) et buffer (BUFF) ont été regroupées dans une base de données spatialisée. Chaque enregistrement (polygone vectoriel) s'est vu affecté une valeur binaire (0 / 1) sur chacun des champs (variables). La catégorie « 0 » correspondait à des valeurs non satisfaisantes pour réaliser l'échantillonnage. Une nouvelle variable représentant les territoires d'échantillonnage potentiels (POTE) a été calculée selon l'expression :

$$\text{POTE} = \text{DEPO} \times \text{DRAI} \times \text{PENT} \times \text{PEUP} \times \text{AGE} \times \text{BUFF}$$

Les territoires potentiels d'échantillonnage étaient représentés finalement par les polygones dont la valeur de POTE était égale à 1. L'ensemble de ces territoires représente 4% de la

surface totale (Figure 21). Ce sont des territoires où les dépôts de surface sont des tills glaciaires, où le drainage est bon, où les pentes sont nulles ou douces, où les peuplements sont constitués d'épinettes noires âgés de plus de 70 ans. Finalement, tous ces peuplements sont situés entre 100 et 500m d'une voie d'accès.

2.8.2 Sélection des sites d'échantillonnage

Du fait de la surface restreinte de territoires potentiellement échantillonnables, il n'était pas possible de procéder à un échantillonnage de type régulier ou aléatoire. Un échantillonnage de type stratifié a donc été préféré. Le procédé d'extraction des sites potentiels a privilégié une représentation homogène des classes de distances inter-points afin de faciliter les analyses géostatistiques ultérieures (Figure 22). La zone d'étude a été découpée avec un réseau de trente quatre mailles de 8x8 km. A l'intérieur de chacune de ces mailles, trois peuplements forestiers potentiels ont été retenus (les plus importants en superficie). Les sites d'échantillonnages ont été définis comme le barycentre de ces 3 peuplements. Toutes les sélections ont été effectuées de manière aléatoire sous contrainte: deux sites ne pouvaient pas être situés à une distance inférieure à 1000 m l'un de l'autre. Au total, 103 sites d'échantillonnage ont été définis.

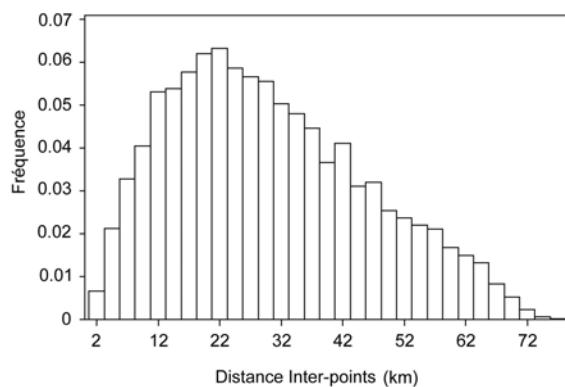


Figure 22. Distance inter-points. Distribution de fréquence des classes de distance.

2.9 Echantillonnage

2.9.1 Description du site

Différentes variables de description du site ont été mesurées ou estimées au moment de l'échantillonnage ou recalculées plus tard dans le SIG (Tableau 9).

Tableau 9. Variables de description des sites d'échantillonnage et des sols.

GEOGRAPHIE	
Position géographique (m)	Mesurée sur le terrain (GPS)
Distance à la route (m)	Calculée (SIG)
Orientation des pentes (degrés)	Calculée (SIG)
Pente (%)	Calculée (SIG)
VEGETATION	
Arbres dominants	Estimés sur le terrain
Végétation au sol	Estimée sur le terrain
Lichens (densité)	Estimés sur le terrain
Dépérissement (%)	Estimé sur le terrain
PERTURBATIONS	
Coupe forestière	Présence et âge estimé sur le terrain
Feux	Présence et âge estimé sur le terrain

2.9.2 Horizons organiques des sols

Sur chaque site d'échantillonnage, un mini pédon a été ouvert. Les hétérogénéités locales ont été évitées (zones de chablis, dépression locales, accumulation de débris). Les horizons organiques L et FH ont été récoltés séparément en évitant les zones de fortes hétérogénéités et en veillant à ne pas contaminer les échantillons (cuillères en plastique et sacs décontaminées). Quarante-deux échantillons volumétriques des horizons L et FH ont également été prélevés à l'aide d'un cylindre métallique de dimensions connues dans le but de mesurer la densité des horizons organiques du sol.

2.9.3 Lichens

Sur 76 sites, les lichens épiphytes (*Alectoria sarmentosa*) ont été prélevés sur les branches d'arbres situées à une hauteur allant de 1.5 à 2 m, dans un rayon de 100 m de l'arbre échantillonné, sans toutefois se rapprocher des chemins d'accès ou des routes. Approximativement 30g de lichens ont été prélevés avec des gants et placés dans des contenants décontaminés.

2.9.4 Arbres

Sur chaque site, on a cherché à sélectionner des places échantillons qui présentaient des conditions de drainage, de pente, d'exposition, et de densité de peuplements similaires. Seuls les individus dominants ont été retenus pour minimiser l'effet de la compétition pour la lumière. On s'est assuré que le port de l'arbre était symétrique, que la forme de croissance était régulière et que l'arbre ne présentait aucun dommage physique apparent. L'objectif de la campagne de 2002 était de prélever un arbre sur les 43 sites sélectionnés. Elle a débuté au printemps 2002 par le suivi d'une formation (certificat d'abattage) dispensée par les intervenants du Ministère de l'Environnement. Sur le terrain, cette formation s'est révélée indispensable. Dans les peuplements anciens, il s'agissait de dégager un corridor pour permettre la chute de l'arbre cible; c'est-à-dire d'abattre 2 ou 3 arbres souvent pourris au cœur et le même nombre d'arbres morts. L'abattage de ces arbres est particulièrement délicat et nécessite la mise en œuvre de techniques spécifiques comme le perçage et l'utilisation de cales d'abattage. Lors de leurs chutes, les arbres morts ont tendance à se disloquer en différents morceaux qui peuvent atteindre les opérateurs s'ils rencontrent un obstacle (comme une branche). Une fois au sol, les arbres cibles ont été débités pour prélever les rondelles nécessaires.



Figure 23. Matériel de prélèvement des carottes d'arbres. Le diamètre du carottier utilisé (à droite) est de 8 mm celui de gauche est de 12 mm. Chaque carotte est isolée dans un tube individuel préalablement décontaminé.

Deux sections transversales de 20 cm ont été prélevées sur le tronc à deux hauteurs différentes, 50 et 130 cm de la base du sol. Ces tronçons ont été utilisés pour les analyses dendrochronologiques et dendrogéochimiques.

En 2003, deux carottes ont été prélevées sur chaque arbre afin de compléter la collection des séries dendrochronologiques. Un carottier de 8 mm de diamètre a été utilisé (Figure 23). L'utilisation d'un plus gros diamètre a permis de récolter une quantité de matériel plus importante, moins sujette à des fragmentation ou aux déformations anisotropiques. Les échantillons ont été placés dans des tubes individuels afin de les soustraire à une dessiccation brutale accompagnée de variation de largeur des cernes.

2.9.4 Minérais

Trois échantillons de minérais ont été prélevés dans la partie profonde galerie de mine « Henry Miller » à l'occasion d'une visite. Ces échantillons possède la signature isotopique du plomb des minérais utilisés dans la fonderie de Murdochville et peuvent donc servir de point de comparaison avec les ratios de plomb isotopiques mesurés dans d'autres matériaux.

Partie III

Préparation des échantillons, mesures et analyses

3.1 MATÉRIAUX UTILISÉS

Le tableau ci-dessous synthétise les différents matériaux utilisés pour les analyses et les méthodes de préparation employées (Tableau 10).

Tableau 10. Vue synoptique des matériaux et des méthodes utilisés.

	Echantillons prélevés		Echantillons utilisés dans les articles			
	2002	2003	I	II	III	IV
Sites prospectés	43	60	103	103	102	102
Matériel						
Carottes d'arbres	0	60 x 2	51x2			60x2
Galettes d'arbres	43	0	43			38
Lichens	37	39		76		
Litières (horizon L)	42	0			42	
Horizons FH	42	60			102	102
Humus volumétriques					42	
Minérais				3	3	
Méthodes						
Dendrochronologie			X			X
Analyses géochimiques (ICP-AES, ICP-MS)				X	X	X

En 2002, 43 sites ont été prospectés avec une infrastructure permettant l'abattage et la récolte de matériel pour les analyses dendrogéochimiques. En 2003, 60 nouveaux autres sites ont été échantillonnés avec des moyens plus légers. Les échantillons de sols organiques ont été perdus pour un site échantillonné en 2002. Par conséquent, la modélisation effectuée dans les

annexes 3 et 4 a porté sur 102 sites. Le prélèvement des échantillons volumétriques de sols organique a été effectué sur les sites visités en 2002 uniquement. Les lichens ont été rencontrés sur 76 sites uniquement. Finalement certains échantillons se sont révélés inutilisables pour les analyses postérieures. C'est le cas de certaines carottes dendrochronologiques ou bien certaines sections de troncs.

3.2 SÉCHAGE

Les échantillons ont été placés au congélateur à -15 degrés en attendant d'être traités. Les échantillons de lichens et de sol organiques ont été séchés dans leur contenant d'origine, sans manipulation. Les contenants ont été placés dans une étuve réglée à 45 °C. Le couvercle des pots a été remplacé par une feuille de papier de laboratoire permettant la dessiccation sans contamination particulière exogène.

3.3 PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

3.3.1 Lichens



Figure 24. *Alectoria sarmentosa*.

Les filaments ont été séparés et les débris exogènes ainsi que les parties mortes (brunes) ont été éliminées (Figure 24). Ce travail de séparation a été effectué sous hotte à flux laminaire pour éviter toute contamination. Les pinces utilisées, en plastiques, ont été rincées entre chaque échantillon avec une solution d'acide nitrique diluée (HNO_3 10%).

3.3.2 Sols organiques

Tableau 11. Influence du mode de préparation des échantillons sur les résultats obtenus. Tests t pairés pratiqués sur les valeurs moyennes ($\Delta\mu$) et variances ($\Delta\sigma^2$) obtenus sur N échantillons traités selon les deux méthodes (A: tamisage 2 mm, B: tamisage et broyage fin). La signification des statistiques (P) a été calculée par randomisation.

	N	$\Delta\mu$		$\Delta\sigma^2$	
		t _{A-B}	P	t _{A-B}	P
Al	24	0.61	0.55	-1.41	0.17
As	24	-0.47	0.64	-2.11	0.05
Ca	24	-1.02	0.32	0.34	0.74
Cd	24	0.97	0.34	-1.19	0.25
Cr	24	0.57	0.57	-0.89	0.38
Cu	24	1.36	0.19	-0.98	0.33
Fe	24	0.43	0.67	-1.4	0.18
K	24	0.54	0.60	-0.03	0.98
Mg	24	-0.64	0.53	0.13	0.90
Mn	24	-0.14	0.89	-1.31	0.20
Na	24	0.36	0.72	-1.84	0.08
Ni	24	0.85	0.40	-1.34	0.19
P	24	-1.48	0.15	-2.03	0.05
Pb	24	-0.97	0.34	-1.61	0.12
S	24	-1.69	0.11	-2.08	0.05
Zn	24	0.65	0.52	-1.28	0.21

Les échantillons d'horizons organiques des sols ont été débarrassés des débris grossiers. L'effet des méthodes de préparation des échantillons (broyage) a été mesuré. La méthode de broyage peut en effet influencer les résultats obtenus. Des phénomènes de contamination

peuvent rehausser les valeurs mesurées et un broyage insuffisant peut induire une hétérogénéité dans l'échantillon, source de variabilité supérieure.

Pour les horizons FH et les litières, 24 échantillons choisis au hasard ont été préparés selon deux méthodes : (A) tamisage à 2 mm uniquement, (B) tamisage à 2 mm et broyages fins. Un mélangeur domestique s'adaptant parfaitement au diamètre des contenants a été utilisé comme broyeur. Au moment du broyage, les échantillons ont été homogénéisés. Le broyeur a été trempé dans une solution de HNO_3 10% et rincé à l'eau distillée entre chaque échantillon. La méthode A est supposée induire une contamination inférieure mais en revanche, le matériel est plus hétérogène et la variabilité intra-échantillon peut potentiellement être supérieure. Trois répliquats de chaque échantillon ont été préparés selon chacune des deux méthodes, digérés et analysés à l'ICP-AES selon les protocoles décrits plus loin (Tableau 11). Pour la plupart des éléments, les résultats montrent qu'il n'existe pas de différences significatives entre la moyenne des concentrations obtenues pour chaque type de préparation. Les échantillons préparés selon la méthode B montrent des variabilités intra-échantillons supérieures mais dans l'ensemble non significatives. Cette différence est significative pour deux éléments : l'As et le phosphore (P). Ces différences n'ont pas été jugées suffisantes pour modifier la méthode couramment employée pour préparer ce type d'échantillon. Les horizons organiques des sols ont donc été traités par tamisage et broyage fin.

3.3.3 Minérais

Après rinçage, les minéraux récoltés dans la galerie Miller à Murdochville ont été broyés dans un broyeur à mâchoires et pulvérisés dans un mortier.

3.3.4 Cernes d'arbres

Au laboratoire, les carottes ont été extraites des tubes, montées immédiatement sur des supports (baguettes de bois rainurées) sans être séchées afin de limiter de potentielles variations anisotropes de largeur de cernes et collées au pistolet. Les sections de troncs d'arbres ont été traitées différemment en fonction des analyses ultérieures, dendrochronologiques ou dendrogéochimiques (Figure 25). Pour chaque disque, quatre baguettes à 90 degrés ont été extraites en utilisant une scie de précision (Mastercraft 16-in).

Le plateau en aluminium a été recouvert par une feuille de plastique épaisse afin de réduire les risques de contamination potentielle. Chacune des baguettes a été coupée longitudinalement en deux nouvelles baguettes symétriques. Une baguette a été utilisée pour la datation, et l'autre a été placée dans des sacs de plastiques décontaminés pour les futures analyses chimiques.

Pour mesurer la largeur des cernes (dendrochronologie), les carottes et les baguettes ont été montées sur des supports en bois et les échantillons ont été poncés avec un papier de verre fin (400). La datation a été effectuée en commençant par les cernes les plus récents afin de minimiser les potentielles erreurs cumulatives de datation pour la période (1950-2000). La largeur des cernes annuels a été mesurée le long des carottes et des baguettes à une précision de 0.01 mm avec le système Velmex de l'équipe de recherche de la commission géologique du Canada. Les séries ont été inter-datées visuellement en utilisant la procédure du « skeleton plot » (Fritts 1976). Des cernes manquants ou absents ont été ajoutés lorsque c'était nécessaire. Les données ont été vérifiées en utilisant le programme COFECHA (Holmes 1992). Les séries ont été rejetées quand elles ne pouvaient pas être inter-datées avec précision.

Les années décadiques, telle qu'identifiées par la dendrochronologie, ont été reportées sur les baguettes symétriques utilisées pour les analyses dendrogéochimiques. Ce travail a été effectué en utilisant une loupe stéréoscopique. Les baguettes ont été sectionnées en groupe de 5 ans centrés sur l'année décadaire. Pour chaque arbre et chaque année décadaire, on a obtenu quatre échantillons. Ils ont été regroupés ensemble afin de minimiser les effets d'anisotropie dans une section d'arbre. La séparation finale des cernes et leur réduction en éléments fins facilement digérables a été effectuée avec un scalpel possédant une lame en céramique, rincée entre chaque échantillon avec une solution d'acide nitrique 10%. Le travail de séparation en groupe de 5 cernes annuels a été effectué sous hotte à flux laminaire pour minimiser la contamination des échantillons. Les opérations de manipulation des échantillons ont été effectuées avec des gants.

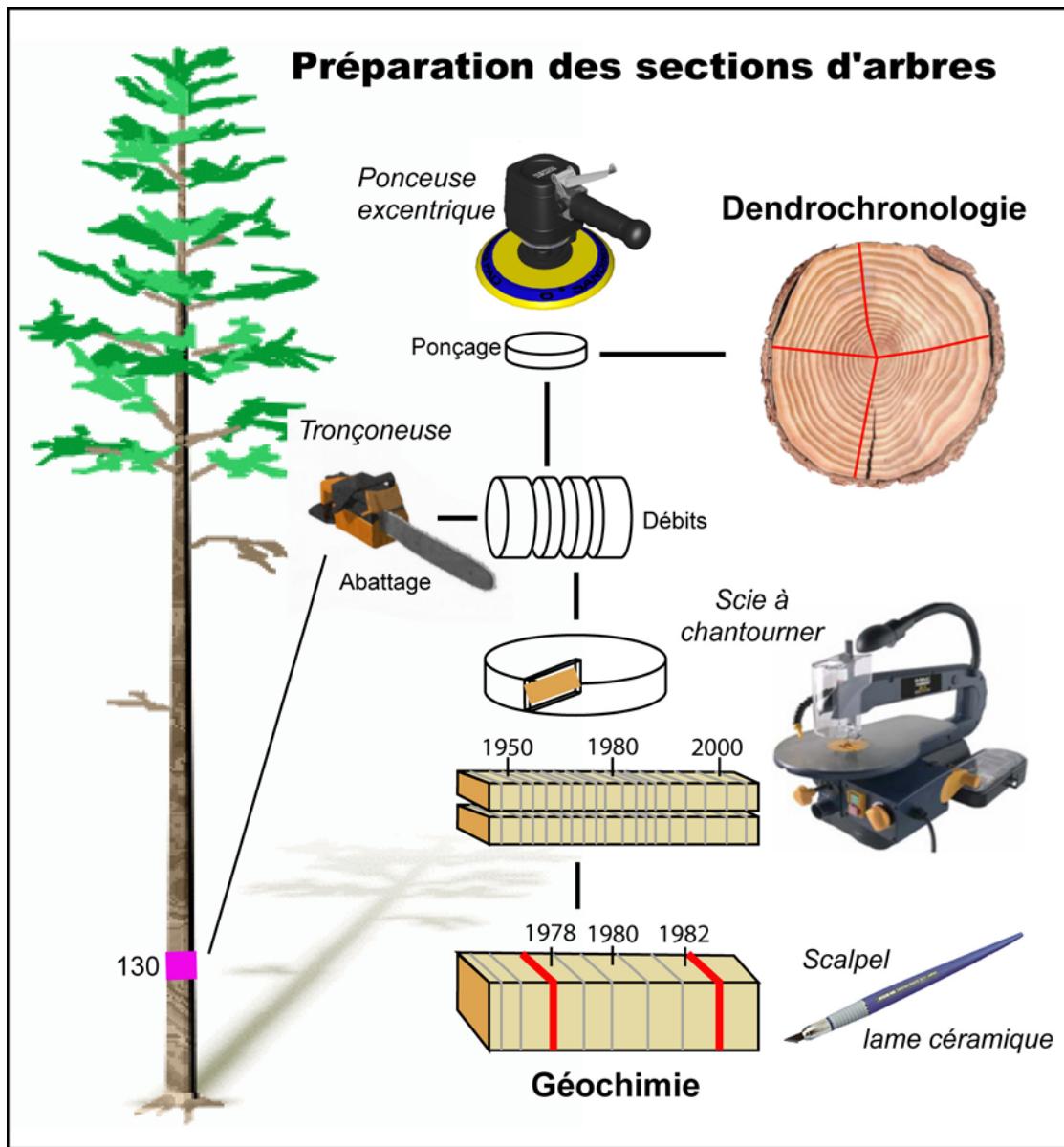


Figure 25. Préparation des cernes d'arbres.

3.4 DIGESTION ACIDE

3.4.1 Horizons organiques des sols, lichens et cernes d'arbres

Les échantillons organiques (horizons organiques des sols, lichens et cernes d'arbres), ont été digérés par des méthodes multi-acides pour un dosage des éléments (concentrations totales).

Avant pesée, les échantillons ont été séchés dans un lyophilisateur pendant 5 jours. La reprise de masse, 15 minutes après la sortie du lyophilisateur, était inférieure à 1 % (pesées sur balance infrarouge).

Des sous-échantillons de 0.1 (lichens, cernes) et 0.2 g (autres échantillons organiques) ont été placés dans des bombes en Téflon Savillex. Des volumes respectifs de 5 ml et 1 μ l d'acide nitrique (HNO_3) et fluorhydrique (HF) tri-distillés (ultrapur, SeastarTM) ont été ajoutés avant fermeture des bombes. Les bombes ont été placées dans un autoclave à 110 °C et 1200 psi, disposé sous hotte, afin de procéder à la mise en solution totale des éléments. Des standards internationaux («Pine needles», «Apple leaves»), ainsi qu'un standard du ministère des ressources naturelles ont été digérés de la même manière.

L'extraction séquentielle du Cu dans les litières a été effectuée dans les laboratoires du Ministère des Ressources Naturelles du Québec. Les échantillons ont été mis en suspension dans l'eau pour mesurer le Cu facilement soluble. Le Cu mobilisable, faiblement lié à la matière organique, a été extrait selon la méthode d'analyse Mehlich-3 (Tran et Simard 1993). Cette méthode combine différents acides et contient un agent chélatant (EDTA) particulièrement actif pour le Cu ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{F} + \text{EDTA}$).

Finalement, le Cu total a été mis en solution avec une attaque à l' $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ dans les laboratoires de l'INRS.

3.4.2 Minérais de Murdochville

La digestion des échantillons de minérais a été effectuée par fusion alcaline. Un sous-échantillon de 200 mg a été fondu avec du métaborate de lithium à 1000°C (Ingamells 1996). Le produit de fusion a été dissous dans HNO_3 ultrapur.

3.5 ANALYSES SPECTROMÉTRIQUES

3.5.1 Correction des dérives

L'ensemble des analyses des concentrations totales a été réalisée sur les ICP MS et AES de l'INRS (Figure 26).



Figure 26. Spectromètre de masse (ICP-MS, série Thermo X).

La méthode utilisée dans les laboratoires de l'INRS pour corriger les dérives des spectromètres consiste à standardiser les intensités du standard interne (Ytrium (Y) pour l'ICP-AES et Rhodium (Rh) pour l'ICP-MS). Cette méthode ne tient pas compte des différences de volumes de standards ajoutés aux solutions au moment de l'analyse qui pouvaient être particulièrement importantes en ICP-MS. Des volumes de 50 microlitres étaient prélevés manuellement à la pipette et ajoutés aux solutions à mesurer.

Pour juger d'un biais potentiel, le calcul des concentrations dans les échantillons à partir des concentrations mesurées par les ICP-AES et MS a été effectué en utilisant un modèle de régression locale itératif développé pour l'occasion sur SAS et inspiré des corrections post-mesures effectuées par l' U.S. Geological Survey.

La correction alternative adoptée minimisait la variabilité des concentrations mesurées dans le standard de contrôle multiéléments introduit tous les 10 échantillons. Des régressions

locales (LOESS) avec un coefficient de lissage variable ont été menées sur chaque série de données. A chacune des 1000 itérations réalisées:

- le coefficient de lissage variait de 0.001 à 1 avec un pas de 0.001,
- les intensités étaient corrigées avec les valeurs prédictes par le modèle (les résidus étant la part de l'erreur due aux variations de concentration des standards internes non corrigée),
- la variance totale des concentrations (variance standardisée totale pour tous les éléments analysés) dans le standard multiélément était calculée et stockée dans un fichier « output ».

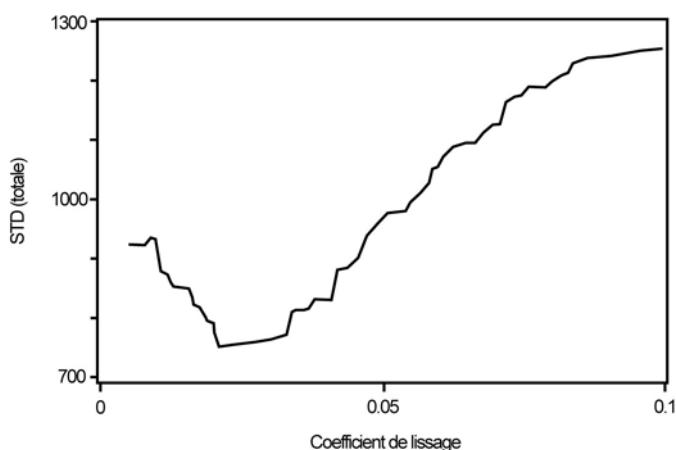


Figure 27. Evolution de l'écart type des valeurs mesurées sur la solution de contrôle en fonction de l'ajustement des données (coefficient de lissage des régressions locales).

Des approches de ce type sont employées par les laboratoires de l'USGS, à la différence que les régressions sont menées en deux étapes. Dans un premier temps, une dérive globale est recherchée et soustraite aux données. Dans un second temps, un modèle polynomial est ajusté aux résidus et les corrections portent sur ces valeurs prédictives. Ici, les deux étapes sont réalisées de manière concomitante.

La minimisation de la variance des concentrations du standard multi-éléments a été obtenue pour des faibles coefficients de lissage (Figure 27). Finalement, la variation des concentrations des échantillons produites par les deux méthodes était inférieure à 1%. Le biais potentiel dû à des erreurs de manipulation ou d'introduction variable de standard interne a donc été jugé négligeable.

3.5.2 Rapports isotopiques

Les rapports isotopiques du Pb mesurés en ICP-MS ont été corrigés pour tenir compte des effets de dérive et d'interférence du mercure (Hg) (Ketterer et al. 1991, Richer-Laflèche 1994). En effet, ^{204}Hg peut interférer avec le ^{204}Pb lors des analyses en ICP-MS. Les rapports $^{204}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$ ont été calculés et les intensités de ^{204}Hg ont été soustraites de celles des ^{204}Pb (May and Wiedmeyer 1999).

3.5.3 Statistiques de validation

Les statistiques de validation des méthodes ont été calculées d'après les normes en vigueur au Ministère de l'environnement du Québec. La limite de détection de la méthode (LDM) a été définie comme égale à trois fois l'écart type observé (en valeur absolue) sur une série de 10 mesures effectuées sur un même échantillon. L'erreur relative a été calculée en comparant les concentrations mesurées dans les standards internationaux utilisés aux valeurs certifiées selon l'expression: $\text{ER} = (\text{Vc}-\text{Vo})/\text{Vc} * 100$, avec Vc = valeur certifiée et Vo = valeur mesurée. On s'est aussi assuré que la variance des concentrations mesurées était homogène avec des graphiques où était portée la variance en fonction de la concentration.

3.6 ANALYSES STATISTIQUES

3.6.1 Vue d'ensemble

Différentes analyses statistiques ont été utilisées (Tableau 12), seules ou nichées dans des macros. Les analyses et les macros ont été programmées dans le logiciel SAS version 8 (1999). Une large place a été accordée aux techniques de régression multivariées (non-linéaires, linéaires, log-linéaires, sur séries temporelles, locales, RMA). On les retrouve dans l'ensemble des annexes.

Les analyses multivariées (analyses en composantes principales) ont été utilisées pour grouper les éléments présentant des patrons de variabilité similaires dans l'ensemble du jeu de données et retenir des éléments d'intérêt (Annexes 2 et 3). Les techniques géostatistiques ont été appliquées aux concentrations de métaux mesurées dans les horizons FH afin de produire une estimation robuste du patron de contamination spatiale (Annexe 3).

Tableau 12. Vue synoptique des différentes analyses statistiques utilisées.

Objectif	Techniques	Articles			
		I	II	III	IV
Ordination des éléments	Analyses en composantes principales	X	X		
Relations intercompartiment	Reduced Major Axis Regression (RMA, Proc NLP)		X	X	
Relations entre variables	Régressions log-linéaires (Proc Genmod, distribution=Poisson, lien = log)		X		X
Distance de contamination	Lissage des concentrations sur le gradient de distance à la mine, régressions locales (Proc Loess). Test d'une tendance (Proc ARIMA)		X	X	
Interpolation de séries de mesures discontinues	Régressions locales (Proc Loess)			X	
Sélection de modèle	Critère d'Akaike (AIC) et Schwarz (SIC)	X	X	X	X
Stabilité du modèle sélectionné	Rééchantillonnage des données (macro 1)		X	X	
Validation croisée	Suppression d'une observation et prédiction de sa valeur (macro 2)	X	X	X	
Analyses Géostatistiques	Trend Surface Analysis (Proc Reg) Variogrammes expérimentaux et théoriques (Proc Variogram) Krigeage (Proc Krig2D)			X	
Relations entre séries temporelles	Autorégression (Proc Arima, Proc Autoreg)				
Ajustement d'équations déterministes	Régression non-linéaire (Proc Nlin)	X			X

Les analyses ont largement bénéficié de la souplesse du logiciel. La possibilité de programmer des macros, d'y inclure des traitements statistiques, de compiler les sorties (système ODS) et de sélectionner certains éléments d'intérêt (observations, variables ou paramètres) ont contribué à affiner les traitements aux données et de produire des analyses plus robustes. Deux macros ont été plus fréquemment utilisées (Annexes 2, 3 et 4). La première a permis de sélectionner le meilleur modèle parmi une liste de modèles candidats ou sous-modèles. Une seconde macro a été programmée dans le but de comparer les prédictions

des modèles et les observations selon une approche de validation croisée. Cette approche est développée dans la suite de cette partie.

3.6.2 Sélection de modèle et validation croisée

La sélection des variables explicatives de la variable dépendante parmi un ensemble de variables est au cœur des traitements statistiques utilisés dans les études de terrain. Un premier ensemble de variables introduit les hypothèses testées. La distance entre les sites et la fonderie ou le patron de circulation atmosphérique sont des variables qui rendent compte, a priori, des concentrations en métaux rencontrées dans les échantillons. L'ajout de variables de contrôle dans les modèles comme l'exposition, la pente, l'altitude propose des hypothèses alternatives pour expliquer les mesures observées. Elles tentent de remplacer les conditions contrôlées des protocoles expérimentaux.

Une première approche consiste à exclure des modèles les variables non significatives, c'est-à-dire les variables dont le pouvoir explicatif est marginal (Zar 1984, Hosmer and Lemeshow 1989, Agresti 1996). Une critique majeure adressée à ces procédures est que la signification d'une variable dépend de la présence des autres variables dans le modèle et notamment de l'ordre dans lequel les variables sont éliminées ou incluses.

Une solution alternative est de choisir le meilleur modèle parmi un ensemble de sous - modèles construits à partir du jeu de variables explicatives. La théorie de l'information a fourni les critères pour juger de la validité des modèles (Akaike 1983, Lebreton et al. 1992). Les critères de sélection (exemple d'Akaike ou de Schwartz) intègrent l'ajustement du modèle aux données mais aussi l'idée que les meilleurs modèles sont les plus simples (principe de parcimonie). Un nombre important de variables explicatives gonfle artificiellement le pouvoir explicatif du modèle (Burnham and Anderson 2002). Le principe sous-jacent des critères d'information est de pénaliser le modèle lorsque le nombre de variables explicatives augmente.

Le critère d'Akaike est défini comme: $AIC = -2 LL + 2K$

Où K est le nombre de variables augmenté de l'intercept et LL est le «Log-Likelihood», qui reflète l'ajustement du modèle aux données. Le meilleur modèle parmi les modèles candidats, est celui qui possède la plus faible valeur d'AIC. Une augmentation du LL traduit un meilleur ajustement des données. Le nombre de paramètres tend au contraire à faire augmenter l'AIC.

Pour aider l'interprétation, différentes métriques comme la différence entre chaque modèle et le modèle minimum, ou le poids d'AIC, peuvent être dérivées (Burnham et Anderson 2002). Le poids de chaque modèle (W_i) est défini comme:

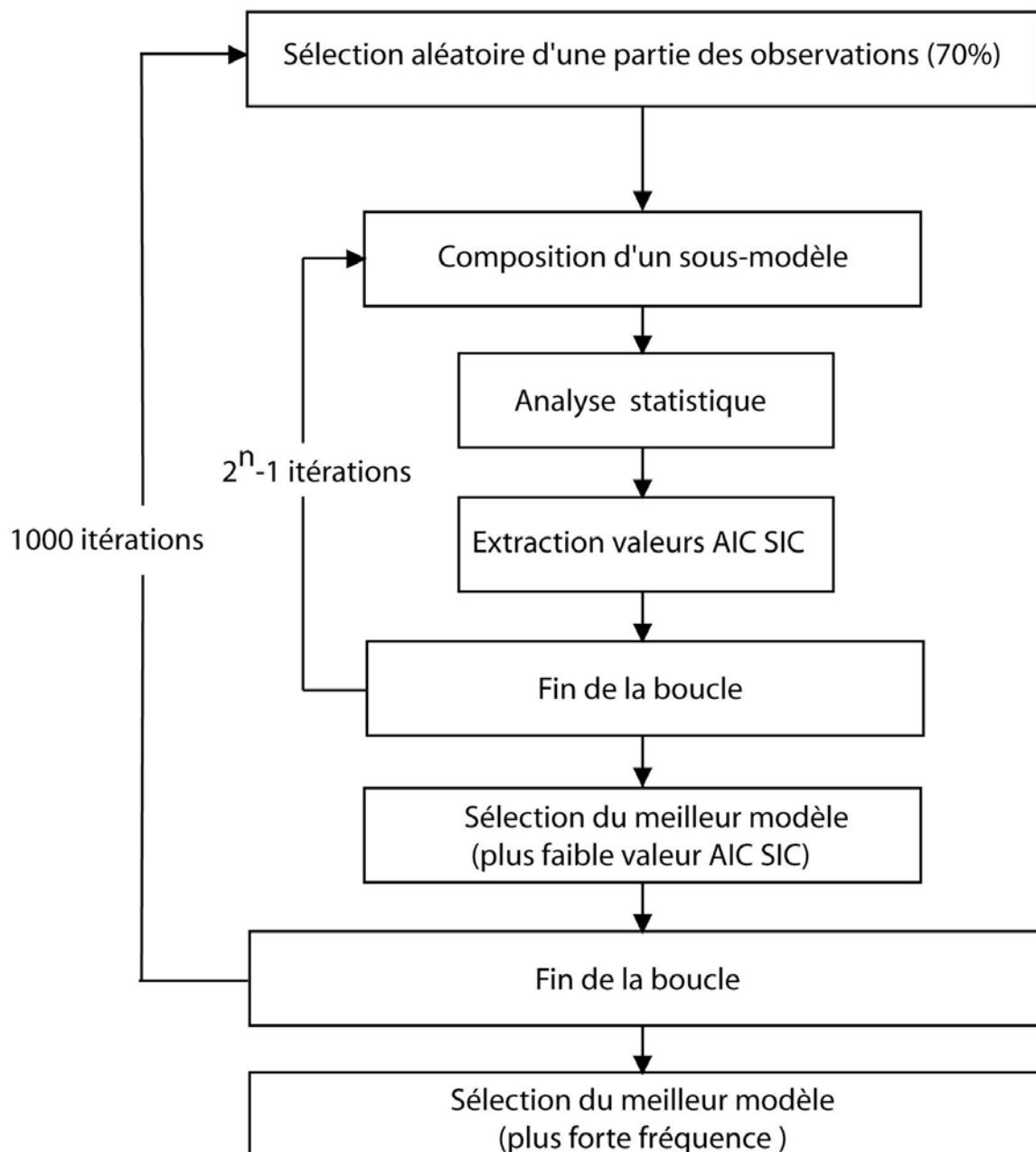
$$W_i = \exp(-\Delta AIC_i / 2) / (\sum(\exp(-\Delta AIC_i / 2)),$$

avec $\Delta AIC_i = AIC_i - AIC_{min}$, où AIC_i est la valeur de l'AIC pour un sous modèle i et AIC_{min} est la valeur minimum d'AIC rencontrée dans l'ensemble des sous-modèles.

La procédure de sélection par AIC présente néanmoins des limites. Le critère d'Akaike n'est pas le seul possible même s'il est le plus souvent utilisé. Le critère de Schwartz (SIC) pénalise plus fortement le nombre de variables et par conséquent les modèles retenus sont plus parcimonieux (Buckland et al. 1997). Le modèle final dépend donc du critère utilisé. D'autre part, les critères ne traduisent pas le pouvoir explicatif des modèles. Le meilleur modèle parmi un ensemble de candidats peut posséder un faible pouvoir prédictif. Des procédures de validation sont nécessaires pour compléter le processus de sélection et juger de la puissance explicative d'un modèle. Le dernier point concerne le jeu de données utilisé. Les modèles sélectionnés sur un nombre d'observations sont particuliers à cet échantillon. La prise en compte d'autres observations peut donc conduire à retenir un autre modèle.

L'approche proposée dans cette étude (Figure 28) sélectionne les modèles les plus parcimonieux grâce aux critères d'information d'Akaike (AIC) et de Scharwtz (SIC) mais tient compte également du caractère particulier du jeu de données. Finalement, la pondération des modèles est établie en considérant leur fréquence d'apparition dans une multitude de sous échantillons (1000). Le calcul des fréquences des modèles est une approche plus robuste que la pondération par le poids d'AIC car elle affranchie partiellement le processus de sélection de la sujexion à un jeu de données particulier.

Finalement, la puissance du modèle retenu a été calculée par validation croisée à l'aide d'une autre macro (Figure 29).



n = nombre de variables explicatives

Figure 28. Sélection des modèles.

Le principe consiste à estimer le modèle sur une partie de l'échantillon ($n-1$) puis de calculer l'erreur commise sur une autre partie de l'échantillon (l'observation unique éliminée) qui n'a

pas participé à l'estimation des paramètres de ce modèle. Toutes les observations sont éliminées successivement. Finalement, on dispose d'un jeu de données comportant les n observations et les n valeurs prédictes correspondantes. Il est possible de juger de la qualité de la relation entre les valeurs prédictes et observées de différentes manières. Dans cette étude, le coefficient de corrélation de Spearman a été utilisé.

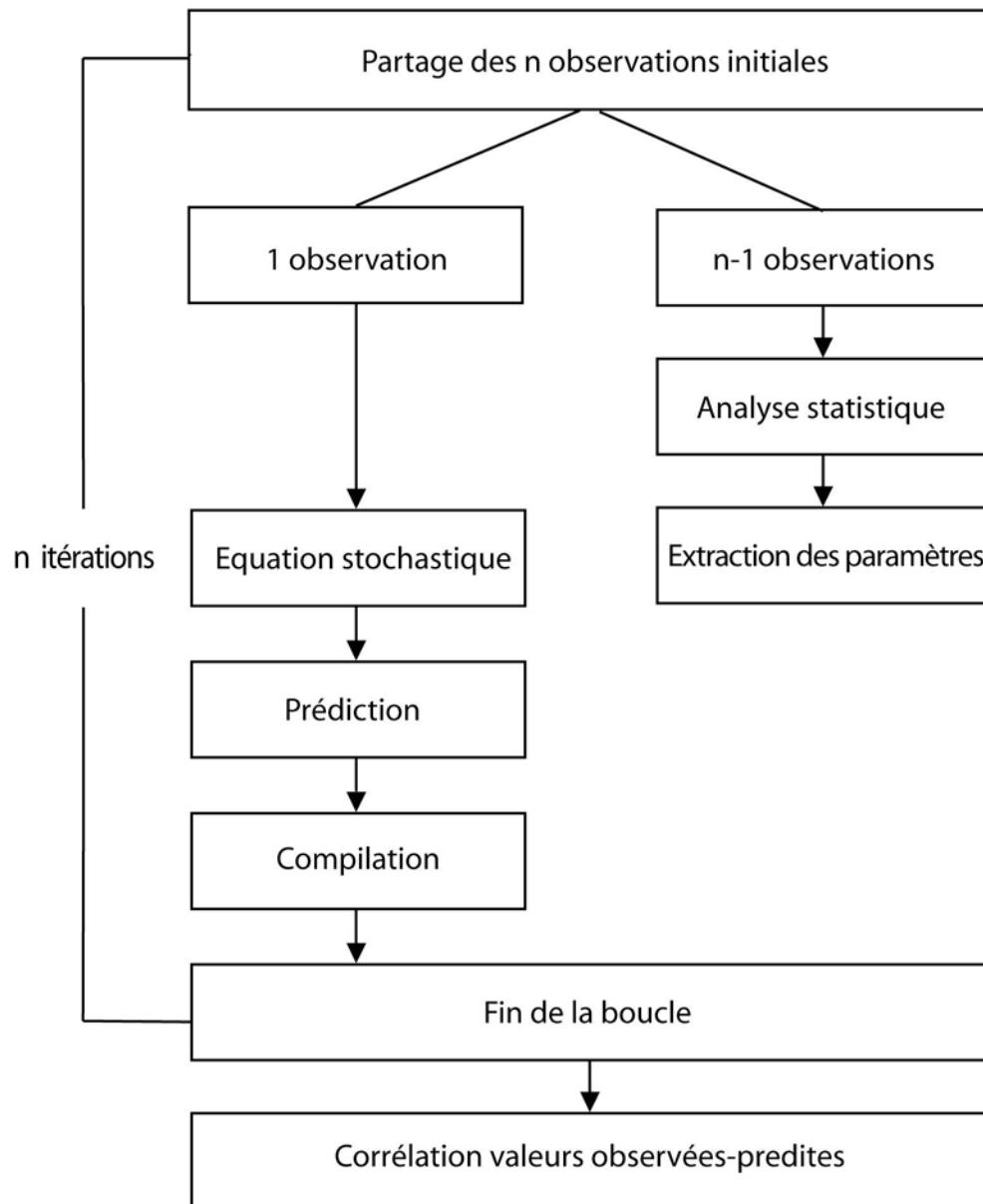


Figure 29. Validation croisée.

3.6.3 Analyses des perturbations de croissance

Dans la majorité des cas, la largeur de cerne diminue en fonction de l'âge et du diamètre de l'arbre. Préalablement aux analyses, des transformations sont appliquées aux séries afin qu'elles respectent les conditions de stationnarité d'ordre 1 et 2. Pour enlever la tendance à long terme relative à l'âge, des modèles déterministes comme des exponentielles négatives sont souvent employés. Le modèle de Fritts (1976) est parmi les plus populaires :

$G(t) = A \cdot \exp(-b \cdot t) + k$, où t est l'âge du cerne et A , b , k des paramètres d'ajustement.

Ces modèles ajustent bien les données dans des cas simples ou les arbres sont jeunes et lorsque les peuplements ont subi peu de perturbations. Les séries utilisées dans cette étude ne présentent pas ce patron. Ceci peut provenir du fait que nos séries sont longues et que les conditions environnementales ont changé énormément au cours de la croissance des arbres. Les arbres se développent en effet dans des environnements où de nombreux autres facteurs (comme les fluctuations climatiques, les épidémies, les feux de forêts, etc.) influencent les réponses (Reams and Van Deusen 1993). Finalement, résumer la tendance à long terme de ces séries avec un modèle déterministe simple semble difficile. On peut complexifier les modèles pour qu'ils s'ajustent mieux aux données, mais ils perdent alors leur signification biologique. Après la procédure d'extraction des résidus, le risque est alors d'éliminer une partie de l'information que l'on souhaite au contraire mettre en évidence.

De nombreux modèles ont été proposés pour ajuster les données. Les filtres (Briffa et al. 1983), les splines cubiques (Cook and Peters 1981), ou le lissage exponentiel (Barefoot et al. 1974) peuvent potentiellement être utilisés. Ils sont d'ailleurs pertinents dans le contexte pour lesquels ils ont été développés, la dendroclimatologie, lorsqu'il s'agit de supprimer dans le signal les basses fréquences (Van Deusen and Reams 1993). Dans le contexte d'exploration des effets de la pollution atmosphérique sur la croissance des arbres, ces solutions sont moins pertinentes. La probabilité de supprimer une partie du signal lié à la pollution est forte (Warren 1989).

Des méthodes d'approximation des chronologies de cernes par des modèles de régressions locales (ARIMA) empruntées à l'analyse des séries temporelles, ont été développées mais sont peu efficaces dans le contexte de pollutions atmosphériques (Cook and Innes 1989). En l'absence de référence à un patron de croissance identifié clairement (déterministe), il est

difficile de juger qu'elle «partie» du signal reflète une croissance normale et qu'elle «partie» représente un bruit. Le questionnement qui consiste à savoir à quel niveau de complexité du signal on doit approximer la série résume l'impasse méthodologique de ces approches. De plus, les signaux disponibles comportent souvent un nombre de périodes insuffisant pour une modélisation efficace, dans les domaines temporel ou fréquentiel.

L'autre stratégie est de chercher les tendances de croissance des arbres pris individuellement (trend estimation). Cette dernière permet de déterminer si certains ont évolué de manière différente (Warren 1989). De manière alternative aux traitements des séries de largeurs de cernes, des auteurs (Cook et Innes 1989) ont proposé de modéliser plutôt les accroissements de surface terrière (Basal Area Increment, BAI). Cette approche est largement utilisée en foresterie pour modéliser la croissance des peuplements (Colbert and Sheehan 1995) et peut s'étendre à la modélisation du comportement d'individus. L'avantage d'une telle transformation est que l'évolution de la surface terrière au cours du temps suit une loi déterministe plus facilement modélisable. L'évolution de la surface terrière chez les sujets âgés suit classiquement un patron de croissance sigmoïdal. Après une phase de croissance lente, au début de la vie de l'arbre, le rythme de croissance augmente exponentiellement avant de se stabiliser progressivement dans une troisième phase asymptotique.

De nombreux modèles non-linéaires faisant intervenir des exponentielles ont été proposés pour ajuster des croissances de surface terrière comme ceux de Richards, Weibull, Chapman-Richards, von Bertalanffy (Fekedulegn et al. 1999). Le choix d'un ou de plusieurs modèles, réalisé *a priori*, est effectué en fonction de sa capacité à résumer les patrons de croissance observés. Dans notre cas, la population d'arbres étudiés est constituée de nombreux sujets âgés présentant une forte diminution de croissance de surface terrière. Les sigmoïdes sont donc bien marquées, ce qui n'est pas toujours le cas en foresterie où l'on s'intéresse à des peuplements généralement plus jeunes.

Dans le cadre de cette étude, le modèle de Gompertz a été retenu du fait de sa flexibilité à ajuster les deux phases caractéristiques des séries : une première phase de croissance exponentielle suivi d'une phase de décroissance asymptotique (Rossi et al. 2003).

Les considérations précédentes ont conduit à utiliser une nouvelle approche pour tester l'hypothèse d'une réduction de croissance reliée aux émissions polluantes de la fonderie de Murdochville. Chaque individu à l'intérieur des peuplements peut réagir différemment aux

perturbations. Par conséquent, la réponse moyenne des arbres peut ne présenter aucune tendance alors qu'individuellement, certains arbres ont pu être affectés. Ce phénomène est renforcé par le fait que les variations de croissance liés aux polluants sont subtiles et que seuls les arbres sains (donc les moins affectés potentiellement) ont été échantillonnés afin d'obtenir de meilleures séries dendrochronologiques. Une alternative à la recherche de gradients moyens consiste à recenser dans un premier temps les perturbations de croissance et dans un second temps, à relier la fréquence d'apparition des réductions de croissance dans les arbres à un patron de contamination par la fonderie.

Pour modéliser les perturbations de croissance des arbres, les largeurs de cernes ont été converties en surface terrière. Les données brutes ont été modélisées directement, sans corrections préalables des potentielles erreurs de mesures ou des défauts de croissance. En particulier, les séries n'ont pas été corrigées pour les cernes absents. Cette approche est conservatrice. Les tendances dégagées intègrent une variabilité résiduelle expérimentale. La croissance des arbres est généralement bonne dans la péninsule gaspésienne, les cernes larges (données dendrochronologiques du Ministère des ressources naturelles de Québec) et par conséquent, les cernes absents sont rares ($< 1\%$). Les erreurs de mesures, d'oubli de cernes en particulier, sont réduites.

La surface terrière cumulée a été calculée au temps t en considérant un cerne moyen de largeur l selon la formule:

$$\text{Surf}(t) = \sum_{(i=1; t)} \pi \cdot l^2$$

L'accroissement de surface terrière (BAI cumulés) a été ajusté avec une fonction de Gompertz en utilisant une procédure de régression non-linéaire (PROC NLIN). Le modèle de Gompertz a été défini comme :

$$\text{Surf} = B0 * \text{EXP}(-\text{exp}(b1 - b2 * \text{Age})) ;$$

où Surf est la surface terrière à l'âge « Age » considéré et B0, B1, B2 trois paramètres à ajuster pour chaque série dendrochronologique.

Les dérivées premières sur les paramètres utilisées dans la procédure NLIN pour ajuster les paramètres aux données observées sont :

$$d(\text{Surf})/dB0 = \text{EXP}(-\text{exp}(b1 - b2 * \text{Age})) ;$$

$$d(\text{surf})/dB1 = -b0 * \exp(b1 - b2 * \text{Age}) * \text{EXP}(-\exp(b1 - b2 * \text{Age}));$$

$$d(\text{surf})/dB2 = b0 * \text{age} * \exp(b1 - b2 * \text{Age}) * \text{EXP}(-\exp(b1 - b2 * \text{Age}));$$

L'examen du R², des statiques d'ajustements pour les paramètres et l'examen visuel des relations entre les valeurs prédites et observées ont été utilisés pour juger de la qualité d'ajustement de chaque arbre.

Sous l'hypothèse d'une diffusion de polluants par la cheminée de la raffinerie, la distance linéaire entre chaque arbre et la fonderie reflète en première approche le patron de contamination. Les résidus au modèle de Gompertz représentent l'amélioration ou la réduction conjoncturelle de la croissance des arbres. Seuls les résidus négatifs ont été retenus, car ils reflètent une diminution de croissance. Ils ont été calculés sur deux périodes: une période témoin (1930-1960), antérieure à l'activité de la fonderie, et une période où l'activité industrielle était la plus intense (1960-1990). La relation entre ces résidus et la distance à la fonderie a été testée avec une régression linéaire. Des variables de contrôle reflétant les conditions locales ont été ajoutées.

Partie IV

Synthèse des résultats

4.1 ORIGINE DES MÉTAUX

4.1.1 Gradient

Un gradient dans la valeur des concentrations a été observé pour tous les matériaux utilisés. Cette organisation spatiale des concentrations, des ratios isotopiques du plombet des défauts de croissance dans les différents matériaux utilisés peut difficilement être expliquée par un autre phénomène que par la dispersion de polluants depuis la fonderie.

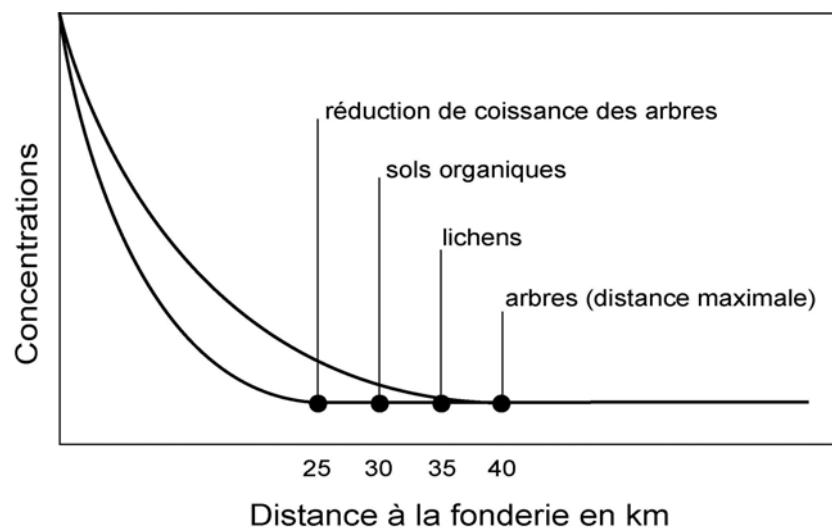


Figure 30. Distance d'influence de la fonderie pour les concentrations en Pb et les réductions de croissance des arbres. La distance limite reportée a été calculée comme la distance à partir de laquelle aucune tendance n'est observée.

4.1.2 Eléments de référence

Le gradient observé peut provenir d'un enrichissement anthropique mais également, potentiellement, d'une zonation naturelle des éléments contrôlée par des processus géologiques ou pédoloïques. Pour infirmer cette hypothèse, des éléments dont l'origine est purement lithogénique ont été mesurés dans les lichens. Ces organismes incorporent les éléments transportés dans l'atmosphère (Annexe II). Les rapports entre La/Sm et Rb /Sr suggèrent que de multiples sources déterminent l'abondance des éléments. Bien que certains éléments du groupe des Lanthanides puissent varier en abondance localement, la moyenne standardisée de tous les éléments de ce groupe reste constante sur la zone d'étude.

Par contre, les métaux comme le Cd, le Cu et le Pb présentent un taux d'enrichissement moyen supérieur à 2 à des distances inférieures à 20 km de la fonderie. L'arsenic présente même un facteur d'enrichissement de 6.5 pour la même zone. Une origine purement lithogénique des métaux est donc improbable.

4.1.3 Ratios isotopiques

Les ratios isotopiques du plomb, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ mesurés dans les lichens, les horizons FH et des échantillons de minerais récoltés dans la galerie Miller, à Murdochville, supportent également l'hypothèse de l'origine principalement anthropique du Pb à proximité de la fonderie (Annexe II et III).

Les ratios isotopiques des lichens et des horizons FH échantillonnés à proximité de la fonderie se rapprochent de ceux des minerais de Murdochville ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.16$; $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18$) tandis que les échantillons collectés à des distances plus importantes présentent des ratios que l'on retrouve dans les roches cambriennes, ordoviciennes, et dévonniennes de la péninsule ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.19$; $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.7$).

4.2 NIVEAUX DE CONCENTRATIONS

4.2.1 Teneur de fond

Même si la contribution anthropique est la plus importante quantitativement, une partie des métaux provient de sources naturelles. Ces niveaux de référence ont été calculés à partir des

sites les plus éloignés de la fonderie (Tableau 13). Les valeurs moyennes obtenues sont du même ordre de grandeur que les normes gouvernementales en ce qui concerne l'As, le Cd, le Cu, le Pb et le Zn (Act to amend the Environment Quality Act and other legislative amendments with regard to land protection and rehabilitation, bill 72, 2003).

Tableau 13. Concentrations de référence en mg/kg. Les valeurs reportées pour les horizons FH sont les valeurs moyennes calculées pour les 21 sites distants de plus de 40 km de la fonderie. Les valeurs de référence gouvernementales sont celles du critère A (teneur de fond).

Elément	FH	Gouvernement du Québec
As	7 ± 14	15
Cd	3 ± 6	1.3
Cu	56 ± 99	50
Pb	51 ± 30	40
Zn	106 ± 166	130

L'approche présente une limitation importante. Les valeurs de référence identifiées correspondent en fait aux plus bas niveaux de contamination observés sur un territoire déjà pollué. La Gaspésie, bien qu'éloignée des centres urbains et industriels importants est soumise à des flux régionaux de polluants qui se déposent loin de leur source d'émission. Dans l'absolu, ces niveaux de référence seraient à rechercher à des périodes pré-industrielles.

4.2.2 Concentrations dans les différents médiums

L'examen des concentrations dans les différents médiums utilisés montre que les concentrations les plus fortes se rencontrent dans les horizons organiques des sols (Tableau 14). A l'inverse, les concentrations en Pb observées dans les cernes sont très faibles. Les lichens occupent une position intermédiaire.

Tableau 14. Comparaison des concentrations mesurées (min-max en mg/kg) dans différents médiums.

Medium	As	Cd	Cu	Pb
Lichens	0.01-3.53	0.01-1.11	0.88-23.25	3.65-49.58
Horizons FH	1-1415	0.2-109	6-1242	9-1218
Cernes d'arbres				0.02-0.5

Le niveau de concentration est étroitement lié aux durées d'accumulation. Les cernes sont supposés refléter les conditions du milieu dans lequel ils se sont formés alors que les horizons organiques des sols accumulent les métaux sur des périodes de plusieurs dizaines d'années. Les parties échantillonnées des lichens semblent accumuler les métaux, selon la littérature, sur des durées intermédiaires de l'ordre de la dizaine d'année (Annexe II).

Il semble exister une relation entre les concentrations mesurées dans les lichens et celles mesurées dans les horizons FH pour le Cd, Cu et Pb (Figure 31). Les concentrations des métaux dans les horizons FH sont 10 fois supérieures à celles observées dans les lichens. Une relation peu robuste semble lier les concentrations des cernes du groupe « 1980 » (formées entre 1978 et 1982, au maximum d'extension de la contamination, annexe IV) et les autres compartiments pour un seul élément, le Pb.

Les lichens et les horizons organiques des sols enregistrent un signal cumulatif, donc plus stable. Les hétérogénéités temporelles des retombées atmosphériques sont lissées par l'accumulation. L'observation d'un gradient structurant dans ces compartiments est donc plus aisée. Au contraire, les cernes d'arbres enregistrent un signal plus ponctuel dans le temps donc sujet à plus de variabilités locales et conjoncturelles. Les relations inter-compartiments au niveau de chaque site sont donc plus difficiles à établir.

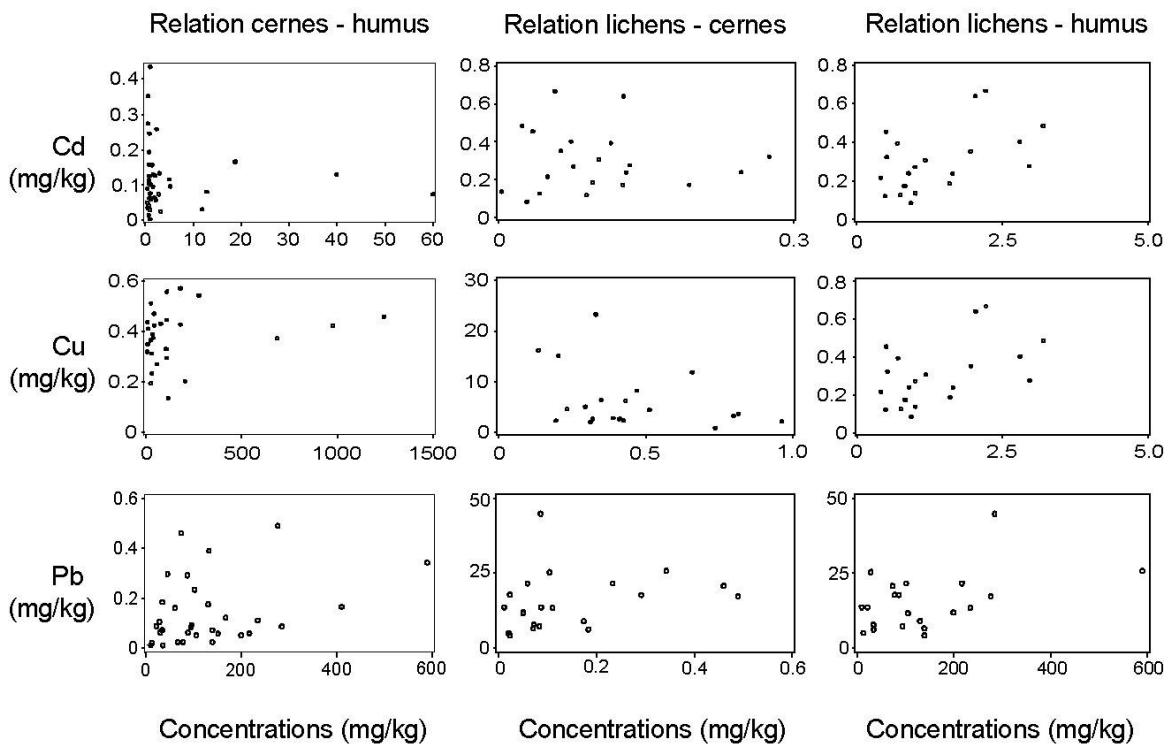


Figure 31. Relations entre les concentrations de Cd, Cu et Pb mesurées dans différents matériaux. Les cernes utilisés sont ceux de la décennie 1980 (formés entre 1978 et 1982, voir annexe IV). Le premier medium apparaît en ordonnée dans les relations binaires présentées.

4.2.3 Stocks

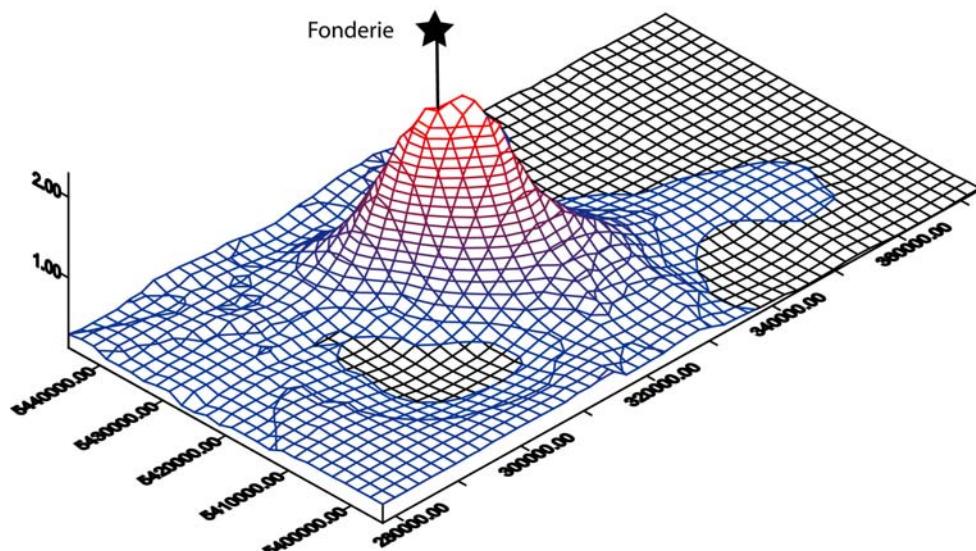


Figure 32. Stocks de Pb en g/m² dans les horizons organiques des sols (FH).

Les horizons organiques sont les principaux réservoirs d'accumulation des métaux dans les sols. Les stocks de Pb calculés en les utilisant montrent clairement l'effet des émissions de la fonderie (Figure 32). Les quantités de métaux accumulées semblent atteindre des valeurs préoccupantes à proximité de la fonderie (Annexe III).

L'accumulation moyenne dans un rayon de 30 km de la fonderie est de 0.66 g/m² et atteint une valeur maximum de 15.28 g/m² à 2 km de la cheminée, pour un total de 1855 tonnes. Il faut noter cependant qu'une variabilité importante est associée aux valeurs calculées. Cette variabilité établie au seuil d'erreur de 0.05 provient d'un effet multiplicatif de l'erreur au cours de la chaîne de traitement des données (voir le détail des calculs en Annexe III).

La figure 32 semble montrer que les dépôts sont maximaux au niveau de la fonderie. Ce patron, vrai à une échelle régionale est faux localement. Les flux de contaminants sont libérés au sommet d'une cheminée dimensionnée de telle manière que les dépôts soient dispersés par le vent et ne s'accumulent pas à proximité du site industriel où résident les employés. Il n'est donc pas possible d'inférer à partir de cette étude les concentrations ou les stocks de métaux dans la ville de Murdochville. Des études spécifiques sont requises. Les résultats reportés pour les stocks excluent d'ailleurs la zone proximale de la fonderie.

Les peuplements d'épinettes noires échantillonnés ont poussé sur des sols s'apparentant globalement à des podzols avec des horizons de lessivage marqués. Ces sols sont très différents de ceux rencontrés sous les forêts de feuillus. La décomposition des litières y est plus lente, l'activité de la faune du sol y est réduite, ce qui suggère une immobilisation plus longue des contaminants dans ces horizons d'accumulation. Même si les peuplements d'épinettes sont dominants dans la zone d'étude, la considération d'autres types pourrait introduire une hétérogénéité supplémentaire dans les patrons de concentrations ou des stocks.

4.3 PATRONS SPATIAUX

4.3.1 Distance à la mine et circulation atmosphérique

Les premiers facteurs d'organisation spatiale des concentrations dans les différents matériaux analysés sont la distance radiale à la fonderie et la situation des sites par rapports aux vents

provenant de la fonderie (Tableau 15). Les analyses conduites montrent que les concentrations en Pb dans les arbres, les lichens et les sols organiques augmentent de manière exponentielle lorsqu'on se rapproche du complexe pyrométallurgique. La distance à la source à partir de laquelle on observe une augmentation des valeurs par rapport au bruit de fond régional (la distance de contamination) varie de 20 à 40 km en fonction du matériel utilisé (Tableau 16).

Tableau 15. Relations entre la croissance des épinettes noires, les concentrations en Pb, et différentes variables explicatives (combinaison des résultats obtenus dans les annexes I, II, III et IV). Analyses de régressions. Les signes des paramètres estimés sont montrés pour les effets significatifs des variables retenues dans les meilleurs modèles (« best models »).

	Concentrations en Pb			Croissance des épinettes noires
	Cernes 1980	Lichens	Horizons FH	1960-1990
Distance à la mine	-	-	-	+
Situation du site par rapport aux vents en provenance de la fonderie	+	+	+	
Altitude	+	-	+	-
Pentes exposées à la fonderie			+	
Pente	-			

Les groupes de cernes d'arbres d'âge différents mettent bien en évidence que cette distance de contamination a évolué en phase avec l'intensité des émissions. La distance de contamination, maximale pour les cernes des périodes 1980 et 1990, diminue pour les périodes antérieures et postérieures.

Lorsque les taux d'émissions varient dans le temps, la distance de contamination observable avec des matériaux accumulateurs comme les lichens ou les horizons organiques des sols est fonction du temps d'immobilisation des métaux. Dans notre cas, la distance de contamination reportée par ces deux matériaux est très concordante et se situe aux alentours de 35 km.

Tableau 16. Distance maximale de contamination
 (distance linéaire à la fonderie toutes directions
 confondues) pour différents médiums. Concentrations en
 Pb et réduction de croissance.

Medium	Distance (Km)
lichens	35
Horizons FH	30
Cernes	
2000	20
1980-1990	40
1970	20
1950-1960	0
Réduction de croissance	25

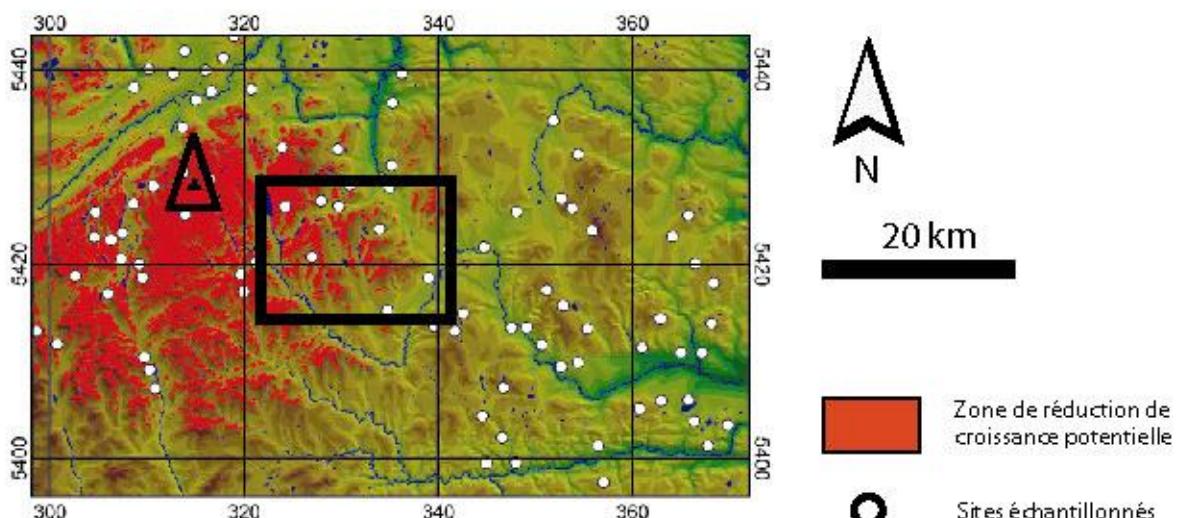
Des réductions de croissance ont affecté les épinettes noires jusqu'à 25 km de la fonderie. Cette distance est du même ordre de grandeur que la distance de contamination mais est toutefois légèrement inférieure ce qui suggère l'existence de seuils critiques dans les niveaux de polluants à partir desquelles les arbres sont affectées et d'une zone où la contamination est supportée par les arbres.

4.3.2 Altitude

L'orographie explique une partie de la variabilité des concentrations de métaux dans les cernes d'arbres, et les horizons organiques (Tableau 15). D'une manière générale, les sites localisés aux plus hautes altitudes sont plus exposés aux pollutions atmosphériques. Les concentrations en Pb y sont significativement plus élevées et les peuplements forestiers y sont plus particulièrement affectés.

La spatialisation des prédictions du modèle de régression linéaire utilisé à l'annexe I illustre que dans la zone globale de réduction de croissance potentielle, les peuplements situés en bas des pentes ou dans les vallées sont épargnés (Figure 33).

Vue générale



Détails

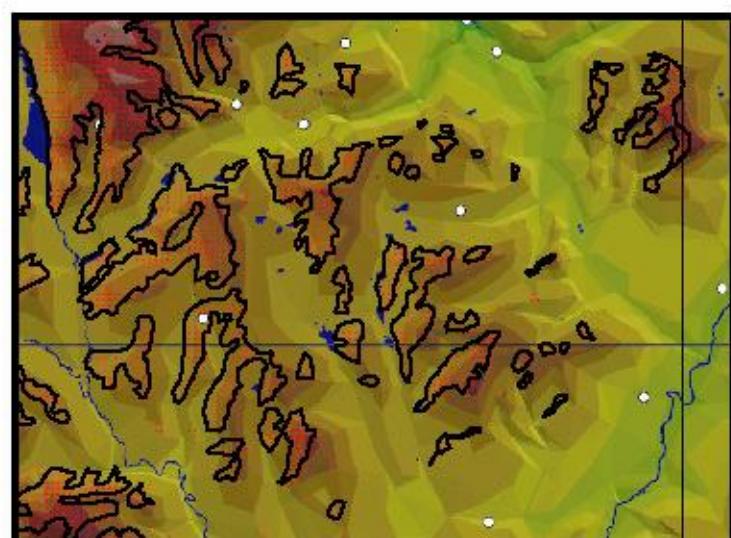


Figure 33. Peuplement d'épinettes noires soumises à une réduction de croissance. Les zones de réduction de croissance ont été prédites par les modèles de régression de l'annexe I. Les variables explicatives étaient la distance à la fonderie, l'exposition des versants aux polluants et l'altitude.

Au contraire, les concentrations dans les lichens diminuent avec l'altitude ce qui laisserait supposer que les retombées atmosphériques de métaux sont plus importantes dans les

vallées. Cette interprétation doit cependant être nuancée. Les lichens sont particulièrement sensibles aux conditions locales comme l'humidité, l'ensoleillement le couvert forestier, qui affectent leur physiologie et en définitive leur aptitude à stocker des métaux (Conti et Cecchetti 2001). Sur le terrain, les sites situés les plus en altitude semblaient moins propices au développement des lichens. Les peuplements y étaient plus ouverts, moins humides et les lichens moins abondants. A un niveau individuel, les lichens situés en altitude ont peut-être un moins bon potentiel de fixation des métaux. Cependant, en l'absence de variables mesurées aucun effet ne peut être mis en évidence.

4.3.3 Exposition

La spatialisation des zones de réduction de croissance illustre comme pour l'altitude les prédictions du modèle de régression. Les pentes orientées en direction de la fonderie sont celles où les concentrations en éléments dans les lichens sont les plus importantes. Le fait que des variables comme la pente ou l'orientation des versants ne soient pas retenues dans les modèles finaux ne signifient pas qu'elles sont sans influence sur les concentrations mais qu'à l'intérieur de la matrice de données utilisées, ces variables ne rendent pas compte de la variabilité observée.

4.3.4 Structure spatiale

La distribution spatiale d'un ou plusieurs caractères est d'une manière générale fortement dépendante de l'échelle spatiale considérée (Mc Intyre et Wiens 1999, Kozakiewicz et al. 1999). Dans notre étude, l'organisation des patrons de contamination montre clairement la présence d'une structure spatiale hiérarchisée en différents niveaux. Les variables les plus structurantes, la distance à la mine et la circulation atmosphérique, opèrent aux plus larges niveaux tandis qu'à une échelle locale d'autres variables comme l'exposition des pentes ou l'altitude sont les principaux facteurs d'organisation (Figure 33).

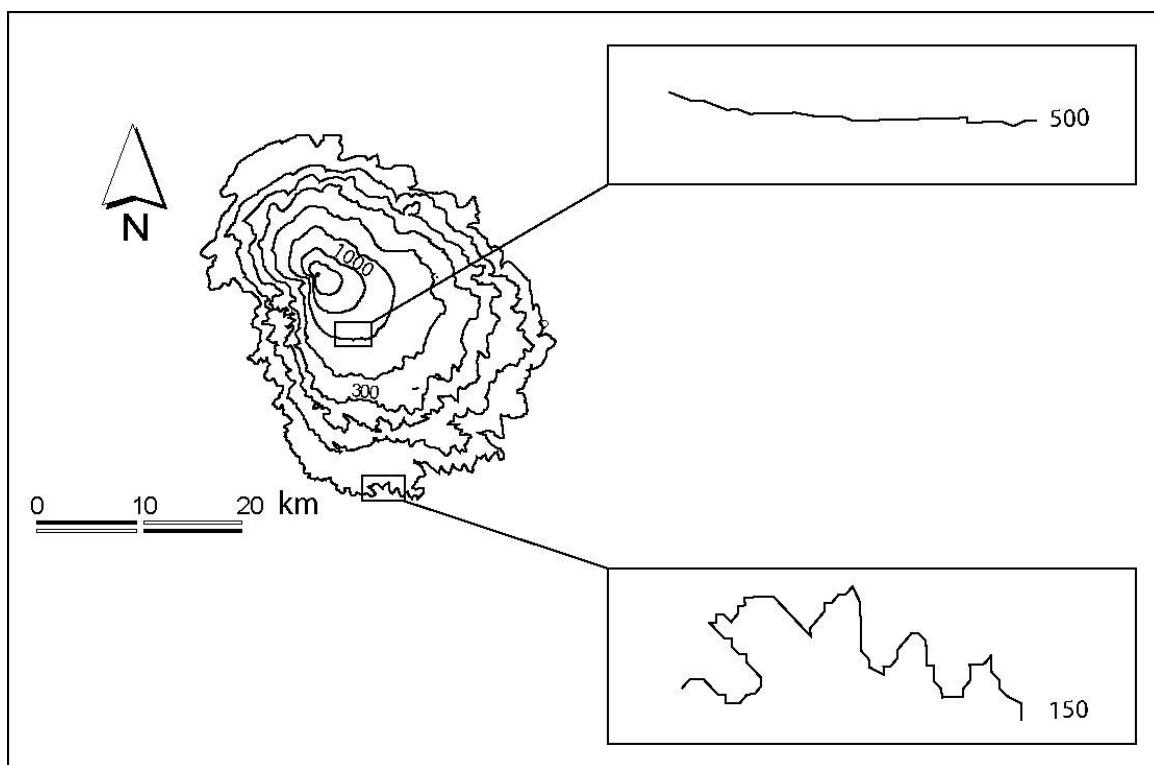
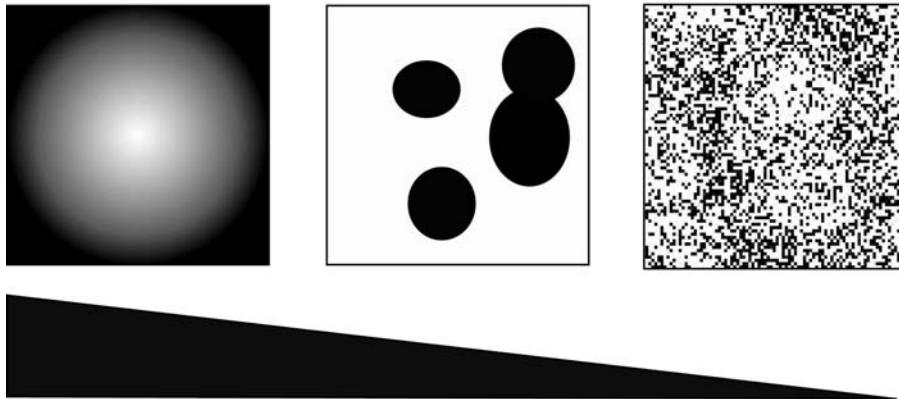


Figure 34. Isocontours de concentrations en Pb (en mg/kg) dans les horizons FH. Prédiction du modèle géostatistique.

Le rôle respectif des facteurs d'organisation est bien mis en évidence par la prédiction des modèles géostatistique des concentrations en Pb dans les horizons FH (Figure 34). A mesure que la distance à la mine augmente la dimension fractale des isocontours augmente elle aussi. Les lignes deviennent de plus en plus complexes. Avec la disparition progressive de l'influence du processus majeur, la structure spatiale organisée en gradient, devient discontinue et finalement chaotique (Figure 35).

Les niveaux spatiaux fins, sont souvent celles des études menées en dendrochronologie ou en dendrogéochimie. L'idée sous jacente est d'itérer localement les mesures afin de s'en affranchir et de percevoir les phénomènes aux larges échelles. Les protocoles expérimentaux classiques multiplient les points de mesures sur chaque site. La méthode se révèle très lourde voir inefficace si des gradients environnementaux structurant sont oubliés.

Gradient Discontinue Cahotique



Processus structurant

Figure 35. Relation entre l'intensité de l'effet des processus structurants et des structures spatiales observables à un niveau donné.

Si notre étude avait été menée à une échelle fine uniquement, les schémas apparaissant à une échelle plus large n'aurait peut être pas été perçus, simplement parce que l'attention se serait focalisée sur une unité trop petite du paysage. Au contraire, se placer à des niveaux spatiaux plus larges peut entraîner une perte de détails mais peut aussi faire émerger des propriétés à des hauts niveaux d'intégration et finalement faire émerger des généralités plus que des particularités (Roth et al. 1996, Risser 1987). Les deux approches procèdent d'une perception différente de l'espace. Si on le considère homogène et isotrope sur certaines portions de relativement grandes dimensions, les observations menées à un niveau local sont inférables à des niveaux plus larges. La distribution de fréquence des distances inter-site présentera des trous aux distances intermédiaires. Au contraire, la perception d'un espace essentiellement hétérogène et soumis à de fortes variabilités impose la mise en place d'un réseau de sites d'échantillonnage plus également répartis. Chaque classe de distance inter-site sera mieux représentée. C'est le choix qui a été retenu pour cette étude. La combinaison de plusieurs niveaux d'observation rend mieux compte des phénomènes étudiés. La modélisation des concentrations dans les horizons organiques des sols reprend cette conception en utilisant un modèle de tendance global, sur l'ensemble de la zone. Le modèle utilisé est porteur de signification. La distance à la mine et la circulation atmosphérique font sens lorsqu'il s'agit de

modéliser la dispersion de contaminants. Localement, il demeure une imprécision que l'on peut relier à des facteurs locaux (comme l'altitude, l'orientation des pentes...). Les résidus à la prédition du modèle, intègrent l'influence de ces facteurs environnementaux s'exprimant à un niveau spatial inférieur. Il sont plus difficile à modéliser avec des modèles prédictifs et sont modélisés par une interpolation géostatistiques reposant sur la ressemblance entre voisins.

4.4 PATRONS TEMPORELS

4.4.1 Tendance

La tendance des concentrations en Pb enregistrée par les arbres situés à moins de 40 km de la fonderie est bien reliée au régime des émissions atmosphériques. Au contraire de celles enregistrées dans les arbres témoins situés à des distances plus importantes. La dendrogéochimie permet donc de retracer globalement des historiques de contaminations. Ce point reste une question débattue (voir les résultats contradictoires obtenus par Bindler et al. 2004 et Savard et al. 2006).

4.4.2 Effet retard

Les attaques séquentielles réalisées sur les litières montrent que les métaux sont fortement liés à la matière organique. Les solutions préparées à partir des échantillons digérés totalement présentent des concentrations 100 fois supérieures aux solutions préparées par simple mise en suspension dans l'eau des échantillons (Figure 36). Une attaque de niveau intermédiaire montre que cette liaison est graduelle. Les concentrations sont 4 fois plus fortes dans les solutions provenant des attaques au Melhich-3 que dans les extractions dans l'eau.

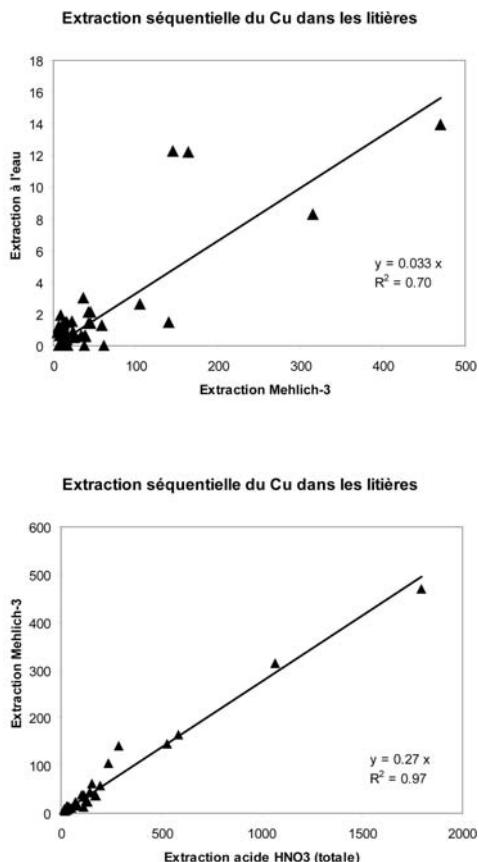


Figure 36. Extraction séquentielle dans les litières. Les axes indiquent les concentrations de Cu en mg/Kg. Les échantillons utilisés sont ceux récoltés pour cette étude.

Cette propriété de rétention des métaux dans les horizons organiques conditionne certainement les phénomènes de décalage observés entre la réponse des arbres et la tendance historique des émissions de la fonderie.

Les résultats obtenus mettent en évidence un temps de retard de 15 ans entre le début des émissions et l'enregistrement du signal dans les cernes des arbres (Annexe IV). A la fin de la période d'exploitation, alors que l'activité industrielle a cessé les cernes d'arbres reflètent des concentrations similaires à celles observées dans les cernes correspondant aux années 1970, c'est-à-dire pendant une période d'activité intense du complexe pyrométallurgique.

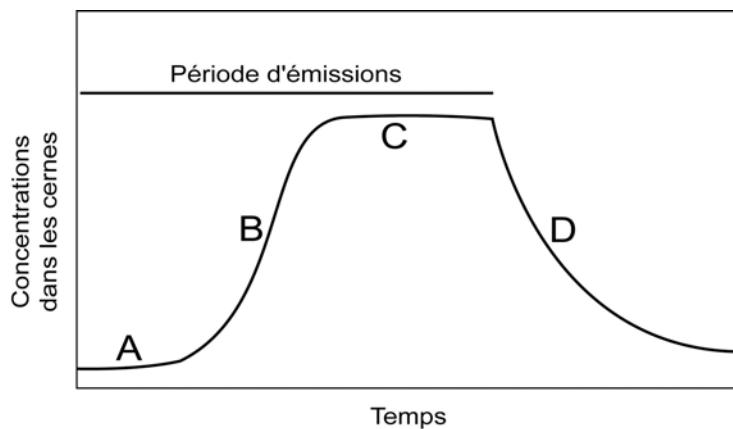


Figure 37. Réponse des arbres aux émissions de polluants en provenance de la fonderie. Modèle synthétique construit à partir des résultats de l'annexe IV.

Ces résultats pourraient s'expliquer par des phénomènes de retranslocation des éléments à l'intérieur de l'arbre, mais cette hypothèse est peu probable (Annexe IV). Ils s'interprètent plus vraisemblablement comme la conséquence de la rétention des métaux dans les sols. Au début de la période, les éléments métalliques sont accumulés totalement sur des sites spécifiques et sont de ce fait indisponibles pour les arbres. Les concentrations dans les cernes reflètent le bruit de fond régional (Figure 37A). Dans une seconde période, les sites saturés ne peuvent retenir l'ensemble des métaux qui continuent à enrichir les horizons superficiels. Une partie des métaux est libérée et devient biodisponible. Le phénomène est contrôlé par de nombreux facteurs dont le pH et la matière organique labile. Les arbres absorbent des contaminants comme le Pb que l'on retrouve dans les cernes. Pendant cette période, les concentrations augmentent dans les cernes (Figure 37B) puis sont en phase avec le régime d'émissions (Figure 37C). Dans un troisième temps, malgré la disparition des émissions due à la cessation d'activité du complexe pyrométallurgique, une partie des métaux continue à être déstockée des compartiments de rétention et sont absorbés par les arbres. Les concentrations dans les cernes diminuent de manière exponentielle (Figure 37D). Cette décroissance est fonction du temps de désorption des métaux des sols.

Finalement, la présence d'effet retard ou d'une accumulation différée dans les cernes met en évidence que l'enregistrement dendrogéochimique est déphasé par rapport au régime de

perturbation. Dans les études où le signal est enregistré sur une période suffisamment longue (ex. Savard et al. 2006a) cette perturbation ne compromet pas la mise en évidence d'une relation avec les flux de polluants. Au contraire, sur de courtes périodes de temps ou bien lorsque les flux sont discontinus ou variables dans le temps, les relations peuvent être occultées.

4.4.3 Résilience

La décroissance des concentrations de Pb dans les cernes d'arbres, concomitante avec la diminution des émissions, introduit l'idée d'une diminution progressive, naturelle, des métaux dans les écosystèmes forestiers. A long terme et sans nouveaux apports, il est probable qu'ils retrouvent leurs niveaux originels. Le phénomène de contamination peut donc être perçu comme une perturbation à laquelle les écosystèmes sont résilients. Cependant, dans d'autres champs de recherche connexes, les pollutions diffuses (les pluies acides) sont censées modifier radicalement des sols. La définition de seuils critiques acceptables est supportée par l'idée opposée que les écosystèmes sont résistants. Passé un seuil, il y a rupture, c'est-à-dire une modification profonde et irréversible des écosystème forestiers. Ces approches rendent compte du dépérissement des peuplements par lessivage des cations basiques du sol (ex. Duchesne et al. 2002).

Dans cette étude, les diminutions de concentrations de Pb observées dans les cernes pourraient également s'accompagner de modifications plus profondes et durables des sols. Des études complémentaires sont nécessaires pour le vérifier.

Partie V

Conclusions et perspectives

5.1 CONTAMINATION ET PEUPLEMENTS FORESTIERS

De manière surprenante, les résultats obtenus ne montrent pas d'effet drastique des polluants sur la croissance des arbres de Gaspésie. Pour la région de Murdochville, la réduction de croissance des arbres a été reliée à la distance à la fonderie. Cependant, cet effet est subtil et a été obtenu uniquement grâce à une modélisation statistique ne supprimant pas de variabilité dans les données (Annexe I).

Ces résultats sont déroutants si on les rapproche des observations visuelles réalisées sur le terrain. A proximité du complexe pyrométallurgique de Murdochville les forêts ont été à l'évidence fortement affectées. Les peuplements sont constitués principalement d'épinettes noires âgées mortes ou défoliées, et d'un sous étage de jeunes arbres feuillus (bouleaux, érables) au feuillage sénescents ou de jeunes sempervirents (Figure 38).

Même si les peuplements ne présentent pas l'aspect de ceux de Monchegorsk (Nöjd et al. 1996), la densité de tiges mortes souligne l'évidence d'une perturbation. Ces observations pourraient être attribuées aux épidémies. Les épidémies d'insectes comme la tordeuse de l'épinette (*Choristoneura fumiferana*) sont considérés avec les feux comme des perturbations majeures des forêts de l'est de l'Amérique du Nord (Bergeron et al. 2001). Les défoliations répétées et massives peuvent causer des réductions de croissance radiale dans les tiges (Filion et al. 1998, Marschner et al. 1998). Il est à noter d'ailleurs que des épidémies de tordeuses ont affecté la Gaspésie entre 1973 et 1991 (Messier et al. 2005).

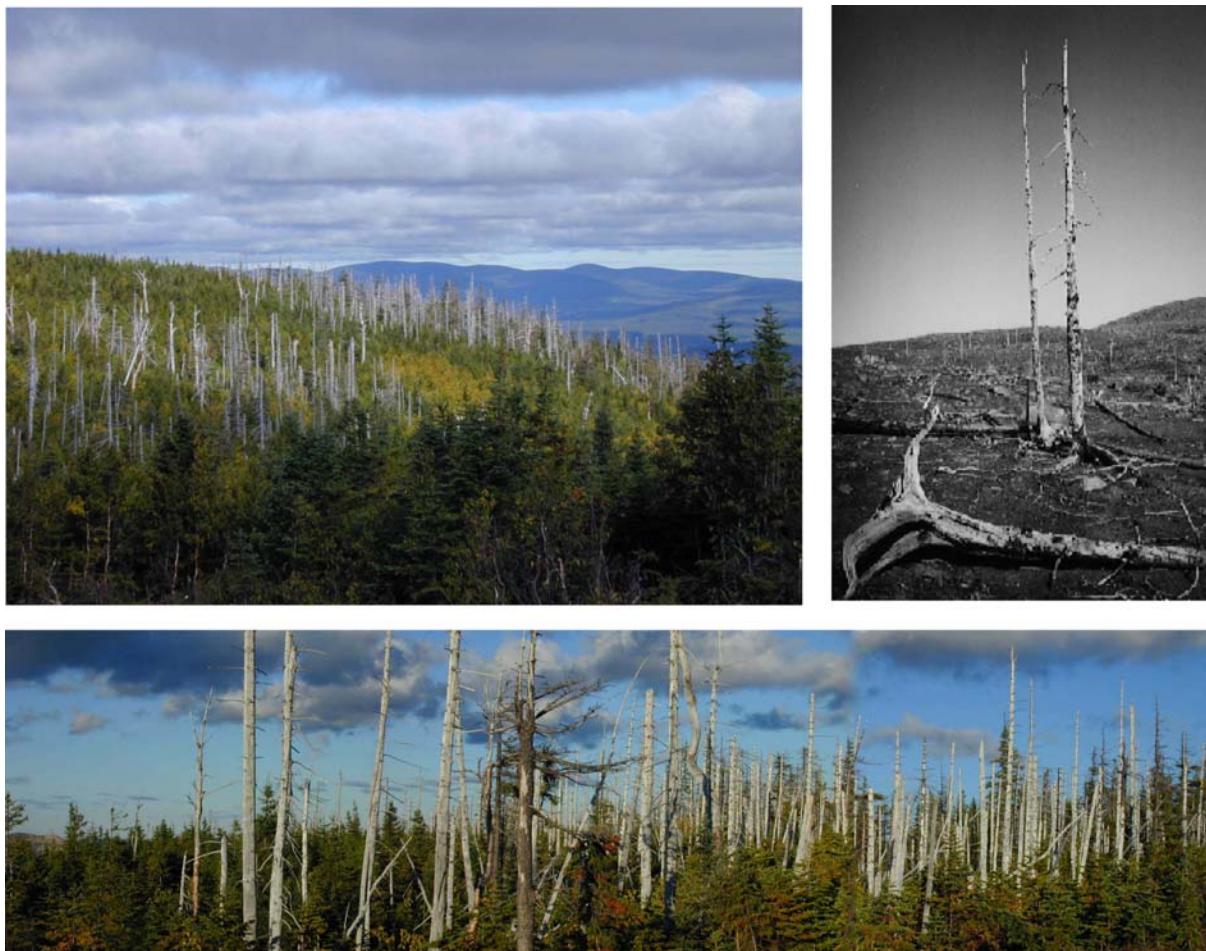


Figure 38. Peuplements forestiers aux alentours de Murdochville, vue générale (en haut à gauche) et détails (en bas). Peuplements de Monchegorsk, péninsule de Kola, nord-ouest de la Russie (en haut à droite).

Cependant ces hypothèses s'acquittent difficilement des certains résultats. La réduction de croissance et l'augmentation des concentrations dans les cernes ont été observées principalement dans les environs de la fonderie (Annexes I, IV). L'hypothèse d'un effet des contaminants semble plus probable bien qu'il puisse s'agir également de mécanismes combinés.

Des auteurs ont avancé l'hypothèse que les polluants, en fragilisant les arbres peuvent les rendre plus sensibles aux contaminants. Par conséquent, il est difficile de différencier les causes naturelles des causes anthropiques (Muzika et al. 2004). Les polluants atmosphériques peuvent modifier la chimie des sols (Klumpp et al. 2002) ou ils peuvent également affecter le

feuillage (Percy et al. 1990) entraînant directement des réductions de croissance. L'effet peut être également indirect. Les polluants peuvent fragiliser les arbres et les rendre plus sensibles aux épidémies. Selon cette hypothèse, la réduction de croissance ne serait pas graduelle mais interviendrait lorsqu'un seuil critique est atteint (With et Crist 1995, Tobor-Kaplon et al. 2006).

La question de la mise en évidence de la réduction de croissance, quelque soit d'ailleurs l'origine de la perturbation, reste posée. Le protocole d'échantillonnage utilisé dans cette étude a certainement contribué à masquer les patrons. Seuls les arbres présentant un bon état de santé général ont été échantillonnés. Les données ne reflètent donc pas l'état général ou les dynamiques affectant les peuplements dans leur ensemble, mais la condition de certains arbres qui ont pu bénéficier de circonstances favorables. Il est à noter que certains auteurs préfèrent échantillonner les arbres vivants et morts pour mettre en évidence l'effet des raffineries de métaux sur la croissance des arbres (ex. Nöjd et al. 1996).

5.2 SEUILS CRITIQUES ET NIVEAUX ACCEPTABLES

La comparaison des distances de contamination et des distances où une réduction de croissance des arbres est enregistrée, suggère l'existence de seuils critiques et d'une zone de contamination supportée par les peuplements forestiers. La diminution de concentration dans les cernes pourrait signifier que les écosystèmes sont résilients et qu'ils retrouveraient leur intégrité si les concentrations atteignent un niveau de contamination acceptable. Au contraire, les processus pourraient être irréversibles si les sols sont affectés durablement, entraînant une rupture dans les processus. Certains peuplements pourraient à terme être menacés (ex. Duchesne et al. 2002).

Ce thème est l'objet de nombreux programmes de recherche en Europe comme en Amérique du Nord. Aux questions environnementales s'ajoutent des considérations économiques. Au Québec une réduction de croissance des peuplements liée aux pollutions diffuses aurait une incidence sur la foresterie en réduisant les volumes exploitables.

5.3 TEMPS DE RÉSIDENCE

L'étude de la dynamique du plomb dans les sols forestiers de Murdochville suggère que cet élément a été accumulé jusqu'à maintenant dans les sols mais aussi que la contamination peut intervenir avec un effet retard. La migration lente des contaminants peut potentiellement dans le futur contaminer les eaux de surface et les eaux souterraines. Les études menées aux Etats-Unis sur le devenir des métaux accumulés dans les sols prédisent d'ailleurs une augmentation des concentrations de polluants dans les rivières (Johnson et al. 1995, Kaste et al. 2003). Un suivi des stocks accumulés est donc indispensable. Le devenir des contaminants accumulés dans les sols de la région de Murdochville est particulièrement important pour la conservation des ressources halieutiques de la vallée de la rivière York, de la baie de Gaspé et plus généralement du front marin de Gaspésie.

Les métaux ne sont que partiellement immobilisés dans les horizons organiques des sols. Ils sont transportés vers les horizons minéraux sous des formes libres, adsorbés sur des particules ou complexés avec des matières organiques labiles comme les acides humiques et fulviques. En l'absence de nouveaux apports, ces départs de métaux suggèrent un processus de décontamination naturelle dont la vitesse dépend du temps de résidence des éléments. Les premières études menées en laboratoire sur des colonnes de sol ou sur le terrain avec des lysimètres ont estimées que le temps de résidence du plomb dans les sols variait de 450 à 1000 ans (Tyler 1981). D'autres études plus récentes basées sur la mesure répétée d'échantillons dans le temps, les isotopes et la modélisation ont été menées dans le nord est des Etats-Unis. Elles ont rapporté des temps de résidence du Pb dans les horizons organiques beaucoup plus courts allant de 25 à 150 ans (Miller et Friedland 1994, Johnson et al. 1995, Wang et Gaboury 1997, Kaste et al. 2003). Ces différences sont à relier à des différences de type de sol et en particulier à des différences de proportion de carbonates mais proviennent également des méthodes utilisées pour calculer les temps de résidence.

Le temps de résidence des métaux dans les sols organiques est parfois considéré comme une constante dans les approches de modélisation (ex. Wang et Gaboury 1997) mais des études montrent qu'il varie en fonction des taux de décomposition des horizons organiques des sols, eux-mêmes contrôlé par de nombreux facteurs comme le climat, le drainage du sol, l'action des décomposeurs, le type et l'âge des peuplements (Dörr et Münnich 1991). La contamination par les éléments traces métalliques diminue l'action des décomposeurs et

contribue à immobiliser les éléments (Klumpp et al. 2003). Un phénomène inverse devrait avoir lieu dans le cas d'une décontamination progressive. Des études complémentaires sont nécessaires pour affiner les modèles et estimer quantitativement l'effet de ces variables sur la variation du temps de résidence des contaminants dans les sols.

Les études s'accordent généralement sur le faible risque que représentent les stocks importants, accumulées dans les horizons organiques. Ces estimations s'appuient sur la cinétique de libération des contaminants, qui bien que sujette à controverse est plutôt lente. Cependant, les perturbations naturelles ou anthropiques peuvent changer les vitesses de libération des contaminants. Les feux de forêts peuvent par exemple remobiliser les éléments. L'exploitation forestière est une activité omniprésente dans la péninsule gaspésienne et plus généralement au Québec. Des études récentes ont montré que les opérations forestières augmentaient la mobilité de contaminants comme le mercure (Porvati et al. 2003). Les coupes conduisent à une décomposition plus rapide de la matière organique et donc à une libération plus importante de métaux. Des études seraient nécessaires pour évaluer les risques potentiels de ces perturbations.

5.4 MODELISATION SPATIOTEMPORELLE

L'étude présentée propose une approche simplifiée de la modélisation des concentrations en contaminants dans l'espace et le temps. Les processus structurants la répartition des concentrations de Pb dans l'espace ont été décomposés en deux niveaux distincts : aux plus hauts niveaux des modèles stochastiques ou déterministes ont cherché à résumer la dispersion des contaminants, à des niveaux plus fins, l'effet de variables environnementales a été modélisée comme un effet aléatoire en utilisant les méthodes géostatistiques. La modélisation se révèle efficace dans un contexte de source ponctuelle bien marquée mais serait inopérante dans un contexte de pollution diffuse. La modélisation géostatistique « classique » n'est pas plus pertinente lorsqu'il s'agit de modéliser des phénomènes non-linéaires. Malgré les efforts de recherche importants dans cette discipline, la modélisation spatiale multi-niveaux reposant explicitement sur des variables structurantes reste une voie à explorer. De la même manière, une modélisation spatiotemporelle est proposée dans cette étude. Il est à noter que le temps et l'espace ne sont pas pris en compte simultanément dans

la modélisation. La dynamique est plutôt envisagée à travers une collection multitudes d'observations localisées. L'ajout d'une troisième dimension ajoute une nouvelle difficulté.

Partie VI

Bibliographie

- Abate, T. 1995. Swedish scientists take acid-rain research to developing nations. BioScience 45:738-740.
- Agresti, A. 1996. An introduction to categorical data analysis, John Wiley and Sons, New York, USA.
- Akaike, H. 1983. Information measures and model selection. Bulletin of the International Statistical Institute 50:277-290.
- Allard, P., A. Aiuppa, H. Loyer, F. Carrot, A. Gaudry, G. Pinte, A. Michel, et G. Dongarrá. 2000. Acid gas and metal emission rates during long-lived basalt degassing at Stromboli volcano. Geophysical Research Letters 27:1207-1210.
- Arp, P., T. Oja, et M. Marsh. 1996. Calculating critical S and N loads and current exceedances for upland forests in southern Ontario, Canada. Canadian Journal of Forest Research 26:696-709.
- Association Minière du Québec. 1991. Bilan environnemental de l'AMQ, Quorum communication, Québec Canada.
- Ayers, G. P., L. C. Peng, R. W. Gillett, et L. S. Fook. 2002. Rainwater composition and acidity at five sites in Malaysia, in 1996. Water, Air, and Soil Pollution 133:15-30.
- Ayräs, M., et G. Kashulina. 2000. Regional patterns of element contents in the organic horizon of podzols in the central part of the Barents region (Finland, Norway and Russia) with special reference to heavy metals (Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, V, Zn) and sulphur as indicators of airborne pollution. Journal of Geochemical Exploration 68:127-144.
- Badawy, S. H., M. I. D. Helal, A. M. Chaudri, K. Lawlor, et S. P. McGrath. 2002. Soil solid-phase controls lead activity in soil solution. Journal of Environmental Quality 31:162 - 167.
- Baes, C. F., et S. B. McLaughlin. 1984. Trace elements in tree rings: Evidence of recent and historical air pollution. Science 224:494-497.

- Baker, A. J. M., et R. R. Brooks. 1989. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements - a review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery* 1:81-126.
- Barefoot, A. C., L. B. Woodhouse, W. L. Hafley, et E. H. Wilson. 1974. Developing a dendrochronology for Winchester, England. *Journal of the Institute of Wood Science* 6:34-40.
- Basunia, S., et S. Landsberger. 2001. Contents and leachability of heavy metals (Pb, Cu, Sb, Zn, As) in soil at the Pantex firing range, Amarillo, Texas. *Journal of the Air & Waste Management Association* 51:1428 - 1435.
- Bégin, C., J. Cloutier, et M. Richer-Laflèche. 1999. Analyse dendroécologique et dendrogéochimique de la station forestière expérimentale du bassin du lac Clair, Duchesnay, Rapport préliminaire. Non publié.
- Bélanger, N. 2000. Investigating the long-term influence of atmospheric acid deposition and forest disturbance on soil chemistry and cation nutrient supplies in a forested ecosystem of southern Québec, These de doctorat de l'université Mc Gill, Montréal, Canada 164p.
- Bellis, D. J., C. W. McLeod, et K. Satake. 2002a. Pb and Pb-206/Pb-207 isotopic analysis of a tree bark pocket near Sheffield, UK recording historical change in airborne pollution during the 20th Century. *Science of the Total Environment* 289:169 - 176.
- Bellis, D. J., K. Satake, M. Noda, N. Nishimura, et C. W. McLeod. 2002b. 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* 295:91 - 100.
- Bergeron, Y., S. Gauthier, V. Kafka, P. Lefort, et D. Lesieur. 2001. Natural fire frequency for the eastern Canadian boreal forest : consequences for sustainable forestry. *Canadian Journal of Forest Research* 31:384-391.
- Berish, C. W., et H. L. Ragsdale. 1985. Chronological sequence of element concentrations in wood of *Carya* spp. in the Southern Appalachian mountains. *Canadian Journal of Forest Research* 15:477-483.
- Berndtsson, R. 1993. Atmospheric Pollutants. *Journal of Environmental Quality* 22:349-360.

- Berthelsen, B. O., E. Steinnes, W. Solberg, et L. Jingsen. 1995. Heavy metal concentrations in plants in relation to atmospheric heavy metal deposition. *Journal of Environmental Quality* 24:1018-1026.
- Bindler, R., M.-L. Brannval, et I. Renberg. 1999. Natural lead concentrations in pristine boreal forest soils and past pollution trends: A reference for critical load model. *Environmental Science and Technology* 33:3362-3367.
- Bindler, R., T. Korsman, I. Renberg, et P. Höglberg. 2002. Pre-Industrial Atmospheric Pollution: Was It Important for the pH of Acid-sensitive Swedish Lakes? *AMBIO: A Journal of the Human Environment* 31:460–465.
- Bisson, M. 1997. La qualité de l'air au Québec de 1975 à 1994, Rapport du Ministère de l'Environnement et de la Faune, Direction du Milieu Atmosphérique et Service de la Qualité de l'Atmosphère. Bibliothèque Nationale du Québec, Montréal, Canada.
- Blaser, P., M. Zysset, S. Zimmermann, et J. Luster. 1999. Soil acidification in Southern Switzerland between 1987 and 1997: a case study based on the critical load concept. *Environmental Science and Technology* 33:2383-2389.
- Bondietti, E. A., et N. Momoshima. 1990. A historical perspective on divalent cation trends in red spruce stemwood and the hypothetical relationship to acidic deposition. *Canadian Journal of Forest Research* 20:1850-1858.
- Bonham-Carter, G. F. 2005. Introduction and overview: the GSC-MITE Point Sources project. Metals in the Environment Around Smelters at Rouyn-Noranda, Québec, and Belledune, New Brunswick. Results and Conclusions of the GSC-MITE Point Sources Project. Geological Survey, Bulletin 584, Ottawa, Canada.
- Bourque, P.-A., Brisebois, D. et Malo, M. 1995. Gaspé Belt. In *Geology of the Appalachian/Caledonian Orogen in Canada and Greenland*, Williams, H. (ed), *The Geology of North America*, Vol. F-1. Geological Survey of Canada, Ottawa, Canada.
- Bowers, W., et A. Hopkin. 1997. ARNEWS and North American Maple Project (NAMP) 1995, Canadian Forest Service. Information report ST-X-14. Science Branch Canadian Forest Service, Natural Resources Canada, Ottawa Canada.

- Brabander, D. J., N. Keon, R. H. R. Stanley, et H. F. Hemond. 1999. Intra-ring variability of Cr, As, Cd, and Pb in red oak revealed by secondary ion mass spectrometry: Implications for environmental biomonitoring. *Plant Biology* 96:14635-14640.
- Brannval, M.-L., H. Kurkkio, R. Bindler, O. Emteryd, et I. Renberg. 2001. The role of pollution versus natural geological sources for lead enrichment in recent lake sediments and surface forest soils. *Environmental Geology* 40:1057-1065.
- Brannval, M.-L., R. Bindler, I. Renberg, O. Emteryd, J. Bartnicki, et K. Billström. 1999. The Medieval metal industry was the cradle of modern large-scale atmospheric lead pollution in northern Europe. *Environmental Science and Technology* 33:4391-4395.
- Brannval, M.-L., R. Bindler, O. Emteryd, M. Nilsson, et I. Renberg. 1997. Stable isotope and concentration records of atmospheric lead pollution in peat and lake sediments in Sweden. *Water Air and Soil Pollution* 100:243-252.
- Briffa, K. R., P. D. Jones, T. M. L. Wigley, J. R. Pilcher, et M. G. L. Baillie. 1983. Climate reconstruction from tree rings: Part1. Basic methodology and preliminary results for England. *Journal of Climatology* 3:233-242.
- Brooks, J. R., L. B. Flanagan, et J. R. Ehleringer. 1998. Responses of boreal conifers to climate fluctuations: Indications from tree-ring widths and carbon isotope analyses. *Canadian Journal of Forest Research* 28:524-533.
- Brunner, I., D. Rigling, et P. Blaser. 1999. Response of Norway spruce seedlings in relation to chemical properties of forest soils. *Forest Ecology and Management* 116:71-81.
- Buat-Menard, P., et M. Arnold. 1978. The heavy metal chemistry of atmospheric particulate matter emitted by Mount Etna volcano. *Geophysical Research Letters* 5:245.
- Buckland, S. T., K. P. Burnham, et N. H. Augustin. 1997. Model selection: an integral part of inference. *Biometrics* 53:603-618.
- Burnham, K. P., et D. R. Anderson. 2002. Model selection and multimodel inference: a practical information-theoretic approach. 2nd Edition. Springer-Verlag, New York, New York, U.S.A..
- Buzinny, M., I. Likhtarev, I. Los, N. Talerko, et N. Tsigankov. 1998. C14 analysis of annual tree rings from the vicinity of the Chernobyl NPP. *Radiocarbon* 40:373-379.

- Caldwell, C. A., C. M. Canavan et N. S. Bloom. 2000. Potential effects of forest fire and storm flow on total mercury and methylmercury in sediments of an arid-lands reservoir. *Science of the Total Environment* 260:125-133.
- Carignan, J., A. Simonetti et C. Gariépy. 2002. Dispersal of atmospheric lead in northeastern North America as recorded by epiphytic lichens. *Atmospheric Environment* 36:3759-3766.
- Carlson, C. L. et D. C. Adriano. 1991. Growth and elemental content of two tree species growing on abandoned coal fly ash basins. *Journal of Environmental Quality* 20:581-587.
- Chagnon, M. et C. Bernier. 1990. Étude sur l'imprégnation au plomb des enfants de Murdochville. *Bulletin d'information en santé environnementale. Réseau de la santé publique du Québec* 1, 1.
- Chow, T. J. 1970. Pb accumulation in roadside soil and grass. *Nature* 225:295-296.
- Clemens, S., M. G. Palmgren et U. Krämer. 2002. A long way ahead: Understanding and engineering plant metal accumulation. *Trends in Plant Science* 7:309-315.
- Colbert, J. J. et K. A. Sheehan. 1995. Description of the Stand-Damage Model: part of the gypsy moth life system model. Department of Agriculture, Forest Service, Northeastern Research Station, Gen. Tech. Rep. NE-208. Newtown Square, PA, U.S. edition.
- Conti, M. E. et G. Cecchetti. 2001. Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment - a review. *Environmental Pollution* 114:471-492.
- Cook, E. et J. Innes. 1989. Tree-ring analysis as an aid to evaluating the effects of air pollution on tree growth, In: Commission on Life Sciences (CLS), *Biologic Markers of Air-Pollution Stress and Damage in Forests*. National Academy Press, Washington, D.C., U.S.A..
- Cook, E. R. et K. Peters. 1981. The smoothing spline: A new approach to standardizing forest interior tree-ring width series for dendroclimatic studies. *Tree Ring Bulletin* 41:45-53.
- Cook, M., W. R. Chappell, R. E. Hoffman et E. J. Mangione. 1993. Assessment of blood lead levels in children living in a historic mining and smelting community. *American Journal of Epidemiology* 137:447-455.
- Cooper, M. J., K. A. Cockell et M. R. L'Abbe. 2006. The iron status of Canadian adolescents and adults: current knowledge and practical implications. *Canadian Journal of Dietetic Practice and Research* 67:130-138.

- Cournoyer, L. et L. Filion. 1994. Variation in wood anatomy of white spruce in response to dune activity. *Artic and Alpine Research* 26:412-417.
- Cournoyer, L. et Y. Bégin. 1992. Effets de l'érosion riveraine sur les structures anatomiques de "Fraxinus pennsylvanica" Marsh, dans le haut estuaire du Saint-Laurent, Québec, Canada. *Dendrochronologia* 10:107-120.
- Cox, R. M. et T. C. Hutchinson. 1981. Environmental factors influencing the rate of spread of the grass *Deschampsia caespitosa* invading areas around the Sudbury nickel-copper smelters. *Water Air and Soil Pollution* 16:83-106.
- Cranstone, D. A. 2002. Resources de l'exploration minérale et de l'exploitation minière historique, Ministre des Travaux publics et Services gouvernementaux Canada, Ressources naturelles Canada, Secteur des minéraux et des métaux. Ottawa Ontario, Canada.
- Cutter, B. E. et R. P. Guyette. 1993. Anatomical, chemical, and ecological factors affecting tree species choice in dendrochemistry studies. *Journal of Environmental Quality* 22:611-619.
- Dahmani-Muller, H., F. van Oort, B. Gélie et M. Balabane. 2000. Strategies of heavy metal uptake by three plant species growing near a metal smelter. *Environmental Pollution* 109:231-238.
- Dambrine, E., N. Carisey, B. Pollier et A. Granier. 1993. Effects of drought on the yellowing status and the dynamics of mineral elements in the xylem sap of declining spruce (*Italic L.*). *Plant and Soil* 150:303-306.
- Davies, B. E. et H. M. White. 1981. Environmental pollution by wind blown lead mine waste: A case study in Wales, UK. *Science of the Total Environment* 20:57-74.
- Davies, B. E. et L. J. Roberts. 1978. The distribution of heavy metal contaminated soils in northeast Clwyd, Wales. *Water Air and Soil Pollution* 9:507-518.
- De Pippo, T., C. Donadio, M. Guida et C. Petrosino. 2006. The case of Sarno River (Southern Italy): Effects of geomorphology on the environmental impacts. *Environmental Science and Pollution Research International* 13:184-191.

- De Wit, H. A., J. Mulder, P. H. Nygaard, D. Aamlid, M. Huse, E. Kortnes, G. Wollebaek et R. Brean. 2001. Aluminium: the need for a re-evaluation of its toxicity and solubility in mature forest stands. *Water, Air, and Soil Pollution* 1:103-118.
- Dehayes, D. H., P. G. Schaberg, G. J. Hawley et G. R. Strimbeck. 1999. Acid rain impacts on calcium nutrition and forest health. *BioScience* 49:789-800.
- Dehayes, D. H., F. C. Thornton, C. E. Waite et M. A. Ingle. 1991. Ambient cloud deposition reduces cold tolerance of red spruce seedlings. *Canadian Journal of Forest Research* 21:1292-1295.
- Deletraz, G. et E. Paul. 1998. Etat de l'art pour l'étude des impacts des transports routiers à proximité des routes et autoroutes, Rapport intermédiaire, contrat ADEME, Paris, France.
- Derome, J., A. J. Lindroos et M. Lindgren. 2001. Soil acidity parameters and defoliation degree in six norway spruce stands in Finland. *Water, Air, and Soil Pollution, Focus* 1:169-186.
- DeWalle, D. R., B. R. Switstock, R. G. Sayre et W. E. Sharpe. 1991. Spatial variations of sapwood chemistry with soil acidity in appalachian forests. *Journal of Environmental Quality* 20:486-491.
- DeWalle, D. R., J. S. Tepp, B. R. Switstock, W. E. Sharpe et P. J. Edwards. 1999. Tree-ring cation response to experimental watershed acidification in West Virginia and Maine. *Journal of Environmental Quality* 28:299-309.
- Dickinson, N. M., N. W. Lepp et G. T. K. Surtan. 1988. Further studies on copper accumulation in Kenyan Coffea arabica plantations. *Agriculture Ecosystems & Environment* 21:181-190.
- Dixit, S. S., A. S. Dixit et J. P. Smol. 1992. Assessment of changes in lake water chemistry in Sudbury area lakes since preindustrial times. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 49 (Supplement 1):8-16.
- Donnelly, J. R., J. B. Shane et P. G. Schaberg. 1990. Lead mobility within the xylem of red spruce seedlings: Implications for the development of pollution histories. *Journal of Environmental Quality* 19:268-271.

- Dörr, H. et K. O. Münnich. 1991. Lead and cesium transport in European forest soils. Water Air and Soil Pollution 57-58:809-818.
- Duchesne, L., R. Ouimet et D. Houle. 2002. Basal area growth of Sugar Maple in relation to acid deposition, stand health, and soil nutrients. Journal of Environmental Quality 31:1676-1683.
- Dudka, S. et D. C. Adriano. 1997. Environmental impacts of metal ore mining and processing: A review. Journal of Environmental Quality 26:590-602.
- Dudka, S., R. Ponce-Hernandez et T. C. Hutchinson. 1995. Current level of total element concentrations in the surface layer of Sudbury's soils. Science of the Total Environment 162:161-171.
- Dudka, S., R. Ponce-Hernandez, G. Tate et T. C. Hutchinson. 1996. Forms of Cu, Ni, and Zn in soils of Sudbury, Ontario and the metal concentrations in plants. Water Air and Soil Pollution 90:531-542.
- Duek, T. A., H. G. Wotting, D. R. Moet et F. J. M. Pasman. 1987. Growth and reproduction of *Silene cububalis* WIB intermittently exposed to low concentrations of air pollutants, zinc and copper. New Phytologist 105:633-645.
- Dumat, C., A. Chiquet, D. Goody, E. Aubry, G. Morin, F. Juillot et M. F. Benedetti. 2001. Metal ion geochemistry in smelter impacted soils and soil solutions. Bulletin de la Société Géologique de France 172:539 - 548.
- Eermak, J., E. Cienciala, J. Kuèera et J.-E. Hällgren. 1992. Radial velocity profiles of water flow in trunks of Norway spruce and oak and the response of spruce to severing. Tree Physiology 10:367-380.
- Eklund, M. 1995. Cadmium and lead deposition around a swedish battery plant as recorded in oak tree rings. Journal of Environmental Quality. 24:126-131.
- Engle, M. A., M. Sexauer Gustin, J. D.W., J. F. Murphy, W. W. Miller, R. F. Walker, J. Wright et M. Markee. 2006. Mercury distribution in two Sierran forest and one desert sagebrush steppe ecosystems and the effects of fire. Science of the Total Environment 367:222-233.

- Evans, E. 1998. Trace Metals in Michigan's Ecosystems, Michigan Department of Environmental Quality Office of Special Environmental Projects. Knapps Centre, Lansing, Michigan, USA. On line <http://www.deq.state.mi.us>.
- Fabres, B., B. Helynck et P. Saviuc. 1999. Evaluation de l'exposition des enfants au plomb émis par l'usine Metaleurop à Arnas (Rhône). Résultats du dépistage des imprégnations au plomb et de l'analyse des facteurs de risques, Cellule inter-régionale d'épidémiologie d'intervention de Rhône-Alpes et Auvergne. Ministère de l'Emploi et de la Solidarité, Direction Régionale des Affaires Sanitaires et Sociales de Rhône-Alpes, Marseille, France.
- Fekedulegn, D., M. P. Mac Siurtain et J. J. Colbert. 1999. Parameter estimation of nonlinear growth models in forestry. *Silva Fennica* 33:327-336.
- Fergusson, J. E. 1990. The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects, Pergamon Press, New York, USA.
- Field, C. B., S. F. Chapin III, P. A. Matson et H. A. Mooney. 1992. Responses of Terrestrial Ecosystems to the Changing Atmosphere: A Resource-Based Approach. *Annual Review of Ecology and Systematics* 23:201-235.
- Filion, L., S. Payette, A. Delwaide et N. Bhiry. 1998. Insect defoliators as major disturbance factors in the high-altitude balsam fir forest of Mount Mégantic, southern Quebec. *Canadian Journal of Forest Research* 28:1832–1842.
- Fisher, S., N. S. Nicholas et P. R. Scheuerman. 2002. Dendrochemical analysis of lead and calcium in southern Appalachian American beech. *Journal of Environmental Quality* 31:1137 - 1145.
- Fowler, D., J. N. Cape, J. D. Deans, I. D. Leith, M. B. Murray, R. I. Smith, L. J. Sheppard et M. H. Unsworth. 1989. Effects of acid mist on the frost hardiness of red spruce seedlings. *New Phytologist* 113:321-335.
- Freedman, B. et T. C. Hutchinson. 1980. Long-term effects of smelter pollution at Sudbury, Ontario, on forest community composition. *Canadian Journal of Botany* 58:2124-2140.
- Friedland, A. J., R. A. Gregory, L. Karenlampi et A. H. Johansson. 1984. Winter damage to foliage as a factor in red spruce decline. *Canadian Journal of Forest Research* 14:963-965.
- Fritts, H. C. 1976. Tree Rings and Climate, Academic Press, New York, U.S.A..

- Fry, D. M. 1995. Reproductive effects in birds exposed to pesticides and industrial chemicals. *Environmental Health Perspectives* 103:165-171.
- Galvin, J., J. Stephenson, J. Wlodarczyk, R. Loghran et G. Waller. 1993. Living near a lead smelter: an environmental health risk assessment in Boolaroo and Argenton, New South Wales. *Australian Journal of Public Health* 17:373-378.
- Gamberg, M., B. Braune, E. Davey, B. Elkin, P. F. Hoekstra, D. Kennedy, C. Macdonald, D. Muir, A. Nirwal, M. Wayland et B. Zeeb. 2005. Spatial and temporal trends of contaminants in terrestrial biota from the Canadian Arctic. *Science of the Total Environment* 351-352:148-164.
- Gauthier, P.-J. et M. F. Le Cloarec. 1998. Variability of alkali and heavy metal fluxes released by Mt. Etna volcano, Sicily, between 1991 and 1995. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 81:311-326.
- Gbonbo-Tugbawa, S. S., C. T. Driscoll, M. J. Myron, J. D. Aber et G. E. Likens. 2002. A model to simulate the response of a northern hardwood forest ecosystem to changes in S deposition. *Ecological Applications* 12:8-23.
- Goodarzi, F., H. Sanei et W. F. Duncan. 2003. Deposition of trace elements in the trail region, British Columbia; an assessment of the environmental effect of a base metal smelter on land, Geological Survey of Canada, Bulletin 573, Ottawa, Canada.
- Gosselin, P., D. Bolduc, E. Dewailly, J. Gosselin, P. Lajoie, D. Laliberté et M. Sergerie. 1986. Santé environnementale au Québec : Bases théoriques et pratiques, Les Publications du Québec, Canada.
- Gouvernement du Québec. 1992. État de l'environnement au Québec, Ministère de l'Environnement du Québec. Guérin, Montréal, Canada.
- Guttikunda, S. K., N. Thongboonchoo, R. L. Arndt, G. Calori, G. R. Carmichael et D. G. Streets. 2001. Sulfur deposition in Asia: Seasonal behavior and contributions from various energy sectors. *Water, Air, and Soil Pollution* 131:383-406.
- Guyette, R. P., G. S. Henderson et B. E. Cutter. 1992. Reconstructing soil pH from manganese concentrations in tree-rings. *Forest Science* 38:727-737.

- Hagemeyer, J. et K. Lohrie. 1995. Distribution of Cd and Zn in annual xylem rings of young spruce trees (*Picea abies* (L.) Karst.) grown in contaminated soil. *Trees* 9:195-199.
- Hagemeyer, J. et T. Weinand. 1996. Radial distributions of Pb in stems of young Norway spruce trees grown in Pb-contaminated soil. *Tree Physiology* 16:591-594.
- Hansel, C., S. Fendorf, S. Sutton et M. Newville. 2002. Iron and lead sequestration at soil-root interface. Stanford University, Los Angeles, Californie, U.S.A.. Online <http://www.aps.anl.gov/xfd/communicator/user2000/hanselc1.pdf>.
- Hansmann, W. et V. Koppel. 2000. Lead-isotopes as tracers of pollutants in soils. *Chemical Geology* 171:123-144.
- Hendershot, W. H. et A. R. C. Jones. 1989. Maple decline in Québec: A discussion of possible causes and the use of fertilizers to limit damage. *The Forestry Chronicle* August:280-287.
- Hétu, B. et J.T. Gray. 1985. Le modèle d'érosion glaciaire du centre de la Gaspésie septentrionale. *Géographie physique et Quaternaire* 39:47-66.
- Hong, S. M., J.-P. Candelone, C. C. Patterson et C. F. Boutron. 1994. Greenland ice evidence of hemispheric lead pollution 2 millennia ago by Greek and Roman civilizations. *Science* 265:1841-1843.
- Hong, S. M., C. Barbante, C. F. Boutron, P. Gabrielli, V. Gaspari, P. Cescon, L. Thompson, C. Ferrari, B. Francou et L. Maurice-Bourgois. 2004. Atmospheric heavy metals in tropical South America during the past 22000 years recorded in a high altitude ice core from Sajama, Bolivia. *Journal of Environmental Monitoring* 6:322-326.
- Hosmer, D. W. et S. Lemeshow. 1989. *Applied Logistic Regression*. John Wiley & Sons, New York, USA.
- Hou, X., M. Parent, M. M. Savard, C. Bégin, J. Marion et N. Tassé. 1995. Pb isotope evidence of soil contamination related to smelting activities, rapport pour les usines de Noranda, Québec, Canada.
- Houle, D., L. Duchesne, J.-D. Moore, M. R. Laflèche et R. Ouimet. 2002. Soil and tree-ring chemistry response to liming in a sugar maple stand. *Journal of Environmental Quality* 31:1993-2000.

- Hutchinson, T. C., L. Bozic et G. Munoz-Vega. 1986. Responses of five species of conifer seedlings to aluminium stress. *Water, Air, and Soil Pollution* 31:283-294.
- Ikeda, H. et Y. Miyanaga. 2001. Comparison of acid neutralization by chemical weathering between acidified and non-acidified watersheds. *Water, Air, and Soil Pollution* 131:407-436.
- Ingamells, C.O., 1996. Absorption methods in rapid silicate analysis. *Analytical Chemical Acta* 38:1228-1234.
- Innes, J. L. 1992. Forest condition and air pollution in the United Kingdom. *Forest Ecology and Management* 51:17-27.
- Iverfeldt, A. 1991. Mercury in forest canopy throughfall water and its water and its relation to atmospheric deposition. *Water, Air, and Soil Pollution* 56:553-564.
- Jensen, J. et M. B. Pedersen. 2006. Ecological risk assessment of contaminated soil. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 186:73-105.
- Jensen, J. et M. B. Pedersen. 2006. Ecological risk assessment of contaminated soil. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 186:73-105.
- Johnson, A. H., T. G. Siccama et A. J. Friedland. 1982. Spatial and temporal patterns of lead accumulation in the forest floor in the northeastern United State. *Journal of Environmental Quality* 11:577-580.
- Jobbág, E. G. et R. B. Jackson. 2001. The distribution of soil nutrients with depth: Global patterns and the imprint of plants. *Biogeochemistry* 53: 51-77.
- Johnson, C. E., T. G. Siccama, C. T. Driscoll, G. E. Likens et L. E. Moeller. 1995. Changes in lead biochemistry in response to decreasing atmospheric inputs. *Ecological Applications* 5:813-822.
- Joslin, J. D. et M. H. Wolfe. 1992. Red spruce soil solution chemistry and root distribution across a cloud water deposition gradient. *Canadian Journal of Forest Research* 22:893-904.
- Kabala, C. et R. Singh. 2001. Fractionation and mobility of Copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. *Journal of Environmental Quality* 30:485 - 492.

- Kashuba-Hockenberry, L. A., D. R. DeWalle, W. C. Shortle, K. T. Smith, R. Minocha, G. B. Lawrence et M. B. David. 1994. Dendrochemical response to soil liming in scarlet oak. Canadian Journal of Forest Research 24:564-567.
- Kaste, J. M., A. J. Friedland et S. Sturup. 2003. Using stable and radioactive isotopes to trace atmospherically deposited Pb in montane forest soils. Environmental Science and Technology 37:3560-3567.
- Ketterer, M. E., M. J. Peters et P. J. Tisdale. 1991. Verification of a correction procedure for measurement of lead isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 6:439-443.
- Kimbrough, R., M. Levois et D. Webb. 1995. Survey of lead exposure around a closed lead smelter. Pediatrics 95:550-554.
- Klumpp, A., M. Domingos et G. Klumpp. 2002. Foliar nutrient contents in tree species of the atlantic rain forest as influenced by air pollution from the industrial complex of Cubatão, SE-Brazil. Water, Air, and Soil Pollution 133:315-333.
- Klumpp, A., T. Hintemann, J. S. Lima et E. Kandeler. 2003. Bioindication of air pollution effects near a copper smelter in Brazil using mango trees and soil microbiological properties. Environmental Pollution 126:313-321.
- Kozlowski, T. T. et S. G. Pallardy. 1997. The physiology of woody plants, 2nd Edition. Academic Press, San Diego, Californie, U.S.A..
- Laclau, J. P., J. P. Bouillet, J. Ranger, R. Joffre, R. Gouma et A. Saya. 2001. Dynamics of nutrient translocation in stemwood across an age series of a eucalyptus hybrid. Annals of Botany 88:1079 - 1092.
- Lasat, M. M. 2002. Phytoextraction of toxic metals: A review of biological mechanisms. Journal of Environmental Quality 31:109-120.
- Laurance, W. F. 1996. Catastrophic declines of Australian rainforest frogs: is unusual weather responsible? Biological Conservation 77:203-212.
- Lawrence, G. B., M. B. David et W. C. Shortle. 1995. A new mechanism for calcium loss in forest-floor soils. Nature 378:162-165.

- Lebreton, J.-D., K. P. Burnham, J. Clobert et D. R. Anderson. 1992. Modeling survival and testing biological hypotheses using marked animals: a unified approach with case-studies. Ecological Monographs 62 :67-118.
- Legge, A. H., H. C. Kaufmann et J. W. Winchester. 1984. Tree ring analysis by PIXE for a historical record of soil chemistry response to acidic precipitation. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B3:507-510.
- Lewis, T. E. 1995. Tree Rings as Indicators of Ecosystem Health, Lewis Publications, Boca Raton, Florida, U.S.A..
- Lewis, W. M. et M. C. Grant. 1979. Changes in the output of ions from a watershed as a result of the acidification of precipitation. Ecology 60: 1093-1097.
- L'Hirondelle, S. J., J. S. Jacobson et J. P. Lassoie. 1992. Acid mist and nitrogen fertilization effects on growth , nitrate reductase activity, gas exchange, and frost hardiness of red spruce seedlings. New Phytologist 121:611-622.
- Likens, G. E., C. T. Driscoll et D. C. Buso. 1996. Long-term effects of acid rain: Response and recovery of a forest ecosystem. Science 272:244-246.
- Lindsay, W. L. 1979. Chemical equilibria in soils, John Wiley & Sons, New York, New York, U.S.A..
- Lodhi, M. A. K. 1982. Effects of H ion on ecological systems: Effects on herbaceous biomass, mineralization, nitrifiers and nitrification in a forest community. American Journal of Botany 69:474-478.
- Lombardo, M., R. M. Melati et S. Orecchio. 2001. Assessment of the quality of the air in the city of Palermo through chemical and cell analyses on Pinus needles. Atmospheric Environment 35:6435 - 6445.
- Marcantonio, F., G. Flowers, L. Thien et E. Ellgaard. 1998. Pb isotopes in tree rings: chronology of pollution in Bayou Trepagnier, Louisiana. Environmental Science and Technology 32:2371-2376.
- Marion, J., M. M. Savard, C. Bégin et M. Parent. 2001. Assimilation du carbone, des nutriments et des métaux lourds par l'épinette noire (*Picea mariana* (Mill). BSP) à proximité de la fonderie Horne, Rouyn-Noranda, Québec. Rapport de recherche en cours, non publié.

- Marschner, B., A. Gensior et U. Fischer. 1998. Response of soil solution chemistry to recent declines in atmospheric deposition in two forest ecosystems in Berlin, Germany. *Geoderma* 83:83-101.
- Marsh, D. M., A. S. Rand et M. J. Ryan. 2000. Effects of inter-pond distance on the breeding ecology of tungara frogs. *Oecologia* 122:505-513.
- Martin, M. H. et P. J. Coughtrey. 1982. Biological Monitoring of Heavy Metal Pollution. Applied Science Publishers, New York, New York , U.S.A..
- Matthews, H. et I. Thornton. 1982. Seasonal and species variation in the content of cadmium and associated metals in pasture plants at Shiphaym. *Plant and Soil* 66:181-193.
- Maxwell, C. D. 1991. Floristic changes in soil algae and cyanobacteria in reclaimed metal-contaminated land at Sudbury, Canada. *Water Air and Soil Pollution* 60:381-393.
- May, T. W. and R. H. Wiedmeyer. 1999. A table of polyatomic interferences in ICP-MS. *Atomic Spectroscopy* 19: 150-155.
- McGrath, S.P. 2001. How organisms live with heavy metals in the environment. Fact sheet No. 2 on Environmental Risk Assessment. International Council on Metals in the Environment, Ottawa, Canada.
- McIlveen, W. D. et J. J. Negusanti. 1994. Nickel in the terrestrial environment. *Science of the Total Environment* 148:109-138.
- McLaughlin, S. B. 1996. A decade of forest health monitoring in Canada: Evidence of Air Pollution Effects, 2nd National Science Meeting Ecological Monitoring and Assessment Network (EMAN), January 19, 1996, Halifax, Nova Scotia,Canada.
- McLaughlin, S. B., C. P. Anderson, P. J. Hanson, M. G. Tjoelker et W. K. Roy. 1991. Increased dark respiration and calcium deficiency of red spruce in relation to acidic deposition at high-elevation southern Appalachian Mountain sites. *Canadian Journal of Forest Research* 21:1234-1244.
- Messier, J., D. Kneeshaw, M. Bouchard et A. de Römer. 2005. A comparison of gap characteristics in mixedwood old-growth forests in eastern and western Quebec. *Canadian Journal of Forest Research* 35:2510-2514.

- Miller, E. K. et A. J. Friedland. 1994. Lead migration in forest soils: Response to changing atmospheric inputs. *Environmental Science and Technology* 28:662-669.
- Millers, I., D.S. Shriner et D. Rizzo. 1989. History of hardwood decline in the eastern United States. U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Northeastern Forest Experiment Station. Gen. Tech. Rep. NE-126. Bromall, PA, U.S.A..
- Momoshima, N. et E. A. Bondietti. 1990. Cation binding in wood: applications to understanding historical changes in divalent cation availability to red spruce. *Canadian Journal of Forest Research* 20:1840-1849.
- Monna, F., I. W. Croudace, A. Cundy, J. T. Lewis et J. Lancelot. 1997. Pb isotopes as indicators of Pb pollution origin in urban airbone particulate matter: case of France and U.K.. 4ème colloque "Transports et pollution de l'air", 9-13 juin 1997, Avignon, France.
- Muzika, R. M., R. P. Guyette, T. Zielonka et A. M. Liebhold. 2004. The influence of O₃, NO₂ and SO₂ on growth of *Picea abies* and *Fagus sylvatica* in the Carpathian Mountains. *Environmental Pollution* 130:65-71.
- NAPAP et NAPA. Program. 1992. Report to Congress, US Government Printing Office, Pittsburgh, PA, U.S.A..
- Nash, B. L., D. D. Davis et J. M. Skelly. 1992. Forest health along a wet sulphate/pH deposition gradient in North-Central Pennsylvania. *Environmental Toxicology and Chemistry* 11:1095-1104.
- Ndzangou, S. O., M. R. Laflèche, et D. Houle. 2006. Anthropogenic Pb accumulation in forest soils from Lake Clair watershed: Duchesnay Experimental Forest (Québec, Canada). *Applied Geochemistry*, in press.
- Newhook, R., H. Hirtle, K. Byrne et M. E. Meek. 2003. Release from copper smelters and refineries and zinc plants in Canada: human health exposure and risk characterization. *The Science of the Total Environment* 301:23-41.
- Nöjd, P., K. Mikkola et P. Saranpää. 1996. History of forest damage in Monchegorsk, Kola ; a retrospective analysis based on tree rings. *Canadian Journal of Forest Research* 26:1805-1812.
- Nriagu, J. O. 1990. Global metal pollution: poisoning the biosphere? *Environment* 32:28-33.

- Nriagu, J. O. 1994. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature* 279:409-411.
- Nriagu, J. O. et J. M. Pacyna. 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333:134-139.
- Nyberg, L., U. Lundström, U. Söderberg, R. Danielsson et P. Van Hees. 2001. Does soil acidification affect spruce needle chemical composition and tree growth? *Water, Air, and Soil Pollution*, Focus 1:241-263.
- Ohmann, L. F. et D. F. Grigal. 1990. Spatial and temporal patterns of sulfur and nitrogen in wood of trees across the north central United States. *Canadian Journal of Forest Research* 20:508-513.
- Ouimet, R., L. Duchesne, D. Houle et P. A. Arp. 2001. Critical loads and exceedances of acid deposition and associated forest growth in the northern hardwood and boreal coniferous forests in Québec, Canada. *Water, Air, and Soil Pollution* 1:119-134.
- Park, S. et M. A. Johnson. 2006. Awareness of fish advisories and mercury exposure in women of childbearing age. *Nutrition Reviews* 64:250-256.
- Parks, S. U. et V. Bashkin. 2001. Sulfur Acidity Loading in South Korean Ecosystems. *Water, Air, and Soil Pollution* 132:19-41.
- Pathak, S. N., D. J. Love et D. N. Roy. 1986. Determination of a chemical basis of air pollution stress in wood of mature white pine trees in a susceptive forest ecosystems. *Water, Air, and Soil Pollution* 31:385-392.
- Pechmann, J. H., D. I. Scott, R. D. Semlitch, J. P. Caldwell, L. J. Vitt et J. W. Gibbons. 1991. Declining amphibian populations: the problem of separating human impacts from natural fluctuations. *Science* 253:892-895.
- Percy, K. E., C. R. Krause et K. F. Jensen. 1990. Effects of ozone and acidic fog on red spruce needle epicuticular wax ultrastructure. *Canadian Journal of Forest Research* 20:117-120.
- Pitelka, L. F. et D. J. Raynal. 1989. Forest Decline and Acidic Deposition. *Ecology* 70:2-10.

- Porvati, P., M. Verta, J. Munthe et M. Haapanen. 2003. Forestry practices increase mercury and methyl mercury output from boreal forest catchments. Environmental Science and Technology 37:2389-2393.
- Prohaska, T., Stadlbauer, C., Wimmer, R., Stedingeder, G., Latkoczy, C., Hoffman et H. Stephanowitz. 1998. Investigation of element variability in tree rings of young Norway spruce by laser-ablation-ICPMS. The Science of the Total Environment 219: 29-39.
- Puchelt, H., U. Kramar, G. L. Cumming, D. Krstic, T. Noltner, M. Schottle et V. Schweikle. 1993. Anthropogenic Pb contamination of soils, southwest Germany. Applied Geochemistry Supplement 2:71-73.
- Ragsdale, H. L. et C. F. Baes. 1981. Lead distribution in xylem rings of three tree genera in Atlanta, Georgia. Environmental Pollution 2:21-35.
- Rasmussen, P. E. 1998. Long range atmospheric transport of trace metals: the need for geosciences perspectives. Environmental Geology 33:96-107.
- Reams, G. A. et P. C. Van Deusen. 1993. Synchronic large-scale disturbances and red spruce growth decline. Canadian Journal of Forest Research 23:1361-1374.
- Reimann, C. et P. De Caritat. 2000. Intrinsic flaws of elements enrichment factors (EFs) in environmental geochemistry. Environmental Science and Technology 34:5084-5091.
- Reimann, C., F. Koller, B. Frengstad, G. Kashulina, H. Niskavaara et P. Englmaier. 2001. Comparison of element composition in several plant species and their substrate from a 500000 km² area in Northern Europe. Science of the Total Environment 278:87-112.
- Renberg, I., M. Wik-Persson et O. Emteryd. 1994. Pre-industrial atmospheric lead contamination detected in Swedish lake sediments. Nature 368:323-326.
- Rennenberg, H., R. Schupp, V. Glavac et H. Jochheim. 1994. Xylem sap composition of beech (*Fagus sylvatica* L.) trees: seasonal changes in the axial distribution of sulfur compounds. Tree Physiology 14:541-548.
- Richer-Laflèche, M. R. 1994. Préparation des échantillons pour l'analyse isotopique du Pb. Rapport interne, non publié.
- Risser, P. G. 1987. Lanscape ecology: state of the art. In: Landscape heterogeneity and disturbance. Turner M.G. (ed), Springer-Verlag, New-York, New-York, U.S.A..

- Robarge, W. P. et D. W. Johnson. 1992. The effect of acidic deposition on forest soils. *Advances in Agronomy* 47:1-83.
- Rosman, K. J. R., W. Chisholm, S. M. Hong, J. P. Candelone et C. F. Boutron. 1997. Lead from Carthaginian and Roman Spanish mines isotopically identified in Greenland ice dated from 600 BC to 300 AD. *Environmental Science and Technology* 31:3413-3416.
- Rossi, S., A. Deslauriers et H. Morin. 2003. Application of the Gompertz equation for the study of xylem cell development. *Dendrochronologia* 21:33-39.
- Roth, N. E., J. D. Allan et D. L. Erickson. 1996. Landscape influence on stream biotic integrity assessed at multiple spatial scales. *Landscape Ecology* 11:141-156.
- Saint-Andre, L., J. Laclau, P. Deleporte, J. Ranger, R. Gouma, A. Saya et R. Joffre. 2002. A generic model to describe the dynamics of nutrient concentrations within stemwood across an age series of a eucalyptus hybrid. *Annals of Botany* 90:65 - 76.
- Sauvé, S., M. B. McBride et W. H. Hendershot. 1997. Speciation of lead in contaminated soils. *Environmental Pollution* 98:149-155.
- Savard, M. M., C. Bégin, M. Parent, J. Marion et A. Smirnoff. 2006a. Dendrogeochemical distinction between geogenic and anthropogenic emissions of metals and gases near a copper smelter. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 6:237–247.
- Savard, M. M., G. F. Bonham-Carter, and C. M. Banic. 2006b. A geoscientific perspective on airborne smelter emissions of metals in the environment: an overview. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 6:99–109.
- Schell, L. M., M. V. Gallo, M. Denham et J. Ravenscroft. 2006. Effects of pollution on human growth and development: an introduction. *Journal of Physiological Anthropology* 25:103-112.
- Settle, D. et C. C. Patterson. 1980. Lead in Albacore: guide to lead pollution in Americans. *Science* 207:1167-1176.
- Sharma, R. K. et M. Agrawal. 2005. Biological effects of heavy metals: an overview. *Journal of Environmental Biology* 26:301-313.
- Sheppard, L. J. 1994. Causal mechanisms by which sulphate, nitrate and acidity influence frost hardiness in red spruce: Review and hypothesis. *New Phytologist* 127:69-82.

- Shortle, W. C. et K. T. Smith. 1988. Aluminium-induced calcium deficiency syndrome in declining red spruce. *Science* 240:1017-1018.
- Shotyk, W. et G. Le Roux. 2005. Biogeochemistry and cycling of lead. *Metal Ions in Biological Systems* 43:239-275.
- Shotyk, W., D. Weiss, P. G. Appleby, A. K. Cheburkin, R. Frei, M. Gloor, J. D. Kramers, S. Reese et W. O. Van der Knaap. 1998. History of atmospheric lead deposition since 12,370 14C yr BP from a peat bog, Jura mountains, Switzerland. *Science* 281:1635-1640.
- Sigler, J. M., X. Lee et W. Munger. 2003. Emission and long-range transport of gaseous mercury from a large-scale Canadian boreal forest fire. *Environmental Science and Technology* 37:4343-4347.
- Smith, K. A. 1971. The comparative uptake and translocation by plants of calcium, strontium, barium and radium. II. *Triticum vulgare* (Wheat). *Plant and Soil* 34:643-651.
- Sparks, D. L. 1995. *Environmental soil chemistry*, Academic Press, San Diego, CA, USA.
- Stark, N., D. Essig et S. Baker. 1989. Nutrient concentrations in *Pinus ponderosa* and *Pseudotsuga menziesii* xylem sap from acid and alkaline soils. *Soil Science* 148:124-131.
- Stewart, C. M. 1966. Excretion and heartwood formation in living trees. *Science* 153:1068-1074.
- Stigliani, W. M., P. Doelman, W. M. Salomons, R. Schulin, G. R. Smidt et S. Van der Zee. 1991. Chemical time bombs: predicting the unpredictable. *Environment* 33:5-30.
- Suchara, I. et J. Sucharova. 2002. Distribution of sulphur and heavy metals in forest floor humus of the Czech Republic. *Water Air and Soil Pollution* 136:289-316.
- Sverdrup, H., P. Warfvinge et D. Britt. 1996. Assessing the potential for forest effects due to soil acidification in Maryland. *Water, Air, and Soil Pollution* 87:245-265.
- Svete, P., R. Milacic et B. Pihlar. 2001. Partitioning of Zn, Pb and Cd in river sediments from a lead and zinc mining area using the BCR three-step sequential extraction procedure. *Journal of Environmental Monitoring* 3:586 - 590.
- Swaine, D. J. et R. L. Mitchell. 1960. Trace-element distribution in soil profiles. *Journal of Soil Science* 11:347-368.

- Symeonides, C. 1979. Tree-ring analysis for tracing the history of pollution: application to a study in Northern Sweden. *Journal of Environmental Quality* 8:482-492.
- Terasmaa, T. et H. Kivits. 1994. Changes in forest health in Estonia in 1985-93. *The Estonian Academy of Sciences and Ecology* 4:141-148.
- Tobi, D. R., P. M. Wargo et D. R. Bergdahl. 1995. Growth response of red spruce after known periods of winter injury. *Canadian Journal of Forest Research* 25:669-681.
- Tobor-Kaplon, M. A., J. Bloem, P. F. Romkens et P. C. de Ruiter. 2006. Functional Stability of Microbial Communities in Contaminated Soils Near a Zinc Smelter (Budel, The Netherlands). *Ecotoxicology* 24:1-11.
- Tran, T.S. et R.R. Simard. 1993. Mehlich III-extractable elements. Dans: Soil sampling and methods of analysis. M. R. Carter (Ed.) Canadian Society of Soil Science. Lewis Publishers, Boca Raton, Floride, U.S.A..
- Tsuda, T., A. Babozone et E. Yamamoto. 1995. Ingested arsenic and internal cancer. An historical cohort study followed for 33 years. *American Journal of Epidemiology* 141:198-209.
- Turpeinen, R., J. Salminen et T. Kairesalo. 2000. Mobility and bioavailability of lead in contaminated boreal forest soil. *Environmental Science and Technology* 34:5152-5156.
- Tyler, G. 1981. Leaching of metals from the A-horizon of a spruce forest soil. *Water Air and Soil Pollution* 15:353-369.
- Tyler, S. J. et S. J. Ormerod. 1992. A review of the likely causal pathways relating the reduced density of breeding dippers *Cinclus cinclus* to the acidification of upland streams. *Environmental Pollution* 78:49-55.
- Tyler, S. J. et S. J. Ormerod. 1992. A review of the likely causal pathways relating the reduced density of breeding dippers *Cinclus cinclus* to the acidification of upland streams. *Environmental Pollution* 78:49-55.
- Van Deusen, P. C. et G. A. Reams. 1993. Frequency domain tree-ring standardization. *Forest Science* 39:55-65.

- Vann, D. R., G. R. Strimbeck et A. H. Johnson. 1992. Effects of ambient levels of airbone chemicals on freezing resistance of red spruce foliage. *Forest Ecology and Management* 51:69-79.
- Veillette, J.J. et M. Cloutier. 1993. *Géologie des formations en surface, Gaspésie, Québec.* Commission géologique du Canada, cartes série "A" 1804A, 1 feuille.
- Vogelmann, H. W., G. J. Badger, M. Bliss et R. M. Klein. 1985. Forest Decline on Camels Hump, Vermont. *Bulletin of the Torrey Botanical Club* 112:274-287.
- Wang, E. X. et B. Gaboury. 1997. Fate and transport of contaminant lead in spodosols: A simple box model analysis. *Water, Air, and Soil Pollution* 95:381-397.
- Wang, J. D., C. S. Jang, Y. H. Hwang et Z. S. Chen. 1992. Lead contamination around a kindergarten near a battery recycling plant. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 49:23-30.
- Warren, W. G. 1989. Tree rings and pollution: Trend removal or trend estimation?, In Pelz, D.R. (ed.). *Proceedings of the IUFRO Conference of Forest Statistics*, Abteilung für Forstliche Biometrie. Universität Freiburg, Freiburg, Allemagne.
- 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. 2002. A dendrochemical survey of sugar maple (*Acer saccharum* Marsh) in south-central Ontario, Canada. *Water Air and Soil Pollution* 136:165 - 187.
- Watmough, S. A. et T. C. Hutchinson. 2002. Historical changes in lead concentrations in tree-rings of sycamore, oak and Scots pine in north-west England. *Science of the Total Environment* 293:85 - 96.
- Watmough, S. A. et T. C. Hutchinson. 2003. Uptake of Pb-207 and Cd-111 through bark of mature sugar maple, white ash and white pine: a field experiment. *Environmental Pollution* 121:39 - 48.
- Whittaker, R. H., F. H. Bormann, G. E. Likens et T. G. Siccama. 1974. The Hubbard Brook Ecosystem Study: forest biomass and production. *Ecological Monographs* 44:233-254.

- Wilkinson, R. C. 1990. Effects of winter injury on basal area and height growth of 30-year-old red spruce from 12 provenances growing in northern New Hampshire. Canadian Journal of Forest Research 20:1616-1622.
- Williams, H. 1979. Appalachian Orogen in Canada. Canadian Journal of Earth Sciences, 16: 792–807.
- With, K. A. et T. O. Crist. 1995. Critical Thresholds in species responses to landscape structure. Ecology 76:2446-2459.
- Yoschenko, V. I., V. A. Kashparov, S. E. Levchuk, A. S. Glukhovskiy, Y. V. Khomutinin, V. P. Protsak, S. M. Lundin et J. Tschiersch. 2006. Resuspension and redistribution of radionuclides during grassland and forest fires in the Chernobyl exclusion zone: part II. Modeling the transport process. Journal of Environmental Radioactivity 87:260-278.
- Zar, J. H. 1984. Biostatistical Analysis, 2nd edition. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, U.S.A..

Annexe I

**Mining and Smelting
Activities Produce
Anomalies in Tree-growth
Patterns (Murdochville,
Québec)**

Mining and Smelting Activities Produce Anomalies in Tree-growth Patterns (Murdochville, Québec)

J.-C. Aznar · M. Richer-Laflèche
C. Bégin · J. Marion

Received: 17 April 2007 / Accepted: 8 July 2007
© Springer Science + Business Media B.V. 2007

Abstract At 94 sites throughout the Gaspésie peninsula, Québec, tree growth patterns and variation in growth rate were examined to determine relationship of tree growth to specific pollutants. Canopy dominant Black Spruce (*Picea mariana*, (Mill.) BSP) were selected at each site. Basal area increment (BAI) values were derived from increment cores and disks taken at breast height. A sigmoid model (Gompertz) to tree basal area was fitted and used as an estimate of tree growth. The residuals were used in association with other landscape variables to test the hypothesis that the tree-growth was reduced at the vicinity of the Murdochville smelter. Results showed that residuals were well explained by smelter distance, elevation, and slope exposition to the smelter emissions. On the intense activity period, tree growth was reduced within a 25-km radius of the smelter, on slopes exposed to the contaminant flow and located at elevation lower than 580 m. With the interruption of smelting activities, growth was recovered for survival trees.

Keywords Air pollution · Basal area increment · Black spruce · Dendrochronology · Gaspésie · Gompertz · Tree growth · Québec

1 Introduction

During the last three decades, concerns regarding regional forest decline and the possible relationships with atmospheric pollutants have been expressed in the scientific literature. The overall effect of atmospheric pollutants on individual tree growth has been evaluated in many forest types across the globe (Muzika et al. 2004). At a regional level, results suggest that atmospheric pollutants represent one of many causal factors related to forest decline (Whittaker et al. 1974; Cogbill 1977; Field et al. 1992; Duchesne et al. 2002). Atmospheric pollutants like acid deposition occur as a regional phenomenon associated with urban and industrial activities (Guttikunda et al. 2001; Ikeda and Miyanaga 2001; Parks and Bashkin 2001; Ayers et al. 2002). In the vicinity of a point source, anthropic activities can also affect forest health and tree growth patterns (Bunce 1979; Symeonides 1979; Sutherland and Martin 1990; Ayräs and Kashulina 2000). Pollutant concentrations in ambient air and rain water demonstrated that atmospheric deposition to the plants and pollution effects on the soil chemistry are the main reasons for the observed forest decline (Sverdrup et al. 1996; Brunner et al. 1999; Ouimet et al. 2001; Klumpp et al. 2002). Pollutants can alter

J.-C. Aznar (✉) · M. Richer-Laflèche · J. Marion
Centre Eau, Terre et Environnement,
Institut National de la Recherche Scientifique,
490, rue de la Couronne,
Québec, Québec, G1K 9A9, Canada
e-mail: jean-christophe_aznar@ete.inrs.ca

C. Bégin
Natural Ressources Canada, Geological Survey of Canada,
490, rue de la Couronne,
Québec, Québec, G1K 9A9, Canada

photosynthetic processes, plant water relations, which can affect tree growth (McLaughlin et al. 1982). Pollution exposure alters the structure and function of cuticle and the metabolism of elements like Calcium or Carbon (Percy et al. 1990; McLaughlin et al. 1991; Sheppard 1994; Dehayes et al. 1999). When soil characteristics are modified under pollution stress, roots could be effected (Joslin and Wolfe 1992). Foliar injuries predispose the leaf to secondary pathogenic infection and reduce tree vigor (Fowler et al. 1989; L'Hirondelle et al. 1992; Vann et al. 1992; Dehayes et al. 1999). At landscape level, adverse effects of pollutants on trees are controlled by slope, elevation, and localization of sites in relation to contaminant emission (Groschevá et al. 1998; Staszewski et al. 1998).

Because disturbances vary greatly in kind, spatial scale, frequency, and intensity, effects are diverse, and the consequences of interactions are often difficult to predict (Pickett and White 1985).

Changes in growth patterns in tree ring chronologies have been widely used to provide a means of examining or reconstructing long-term perturbations like climate changes or global airborne contamination. Cumulative effect of pollutants on tree growth such as, for example, soil base cation depletion influence tree growth pattern (Duchesne et al. 2002). Intense punctual perturbations are also easy to detect in tree-ring chronology. For example, there is a characteristic tree-ring signature related to infestation by defoliating insects. The destruction of current-year and older needles induces abrupt radial-growth decrease whose magnitude is proportional to the intensity and duration of the defoliation (Swetnam et al. 1985). At the opposite, a punctual pollution effect on tree growth would likely be subtle and relation between depressed ring-width increments and air pollution is difficult to assess (Sutherland and Martin 1990). Classical dendrochronological analyses could also remove too much of the finer detail and suppress the pollution signal (Warren 1989).

The objective of this study is to determine if the use of tree growth models applied on non transformed data could help to detect tree growth reduction related to air pollution. We hypothesized that metal smelting activities of the Murdochville pyrometallurgical complex are associated with growth reductions of the predominant tree species, Black Spruce (*Picea mariana*, (Mill.) BSP), throughout the study region

for a period of intense activity (1960–1990). Atmospheric depositions of airborne particles and their associated elements had been assessed in this area using lichens (Leblanc et al. 1976) however relations between mining activities and the forest health have not been tested.

2 Materials and Methods

2.1 Study Area

The Murdochville Copper Mine area is located in a valley, stretching in the NW–SE direction in the central part of the Gaspésie Peninsula (48°54'N, 65°19'W) in southeastern Québec (Fig. 1). The valley is bounded by Miller Mountain on the east and Needle Mountain on the west. The smelting installations are located in the northwest part of the valley at an elevation of about 600 m. The regional sedimentary rocks have been intruded by a felsic igneous intrusion that subjected them to heat and fluid injection alteration. This geological process is responsible of the massive copper skarn mineralization.

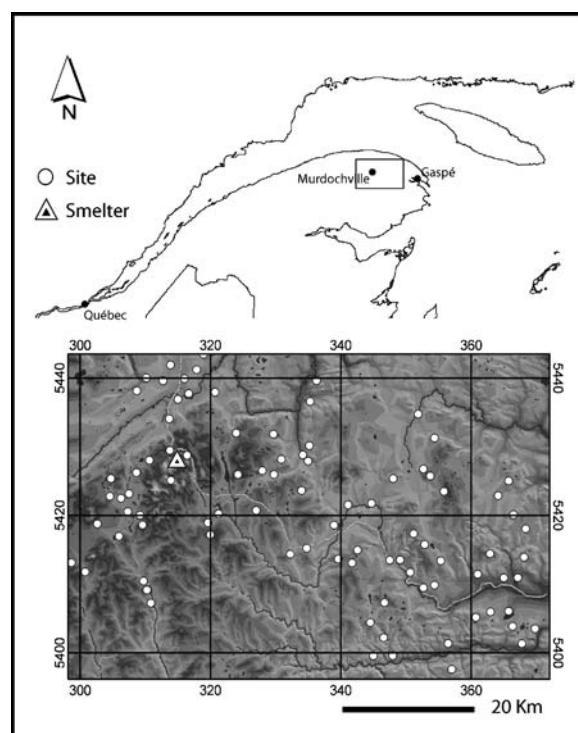


Fig. 1 Map showing locations of the study sites around the Murdochville smelter, Quebec, Canada

Noranda's Mines Gaspé operations were carried out over 40 years to mine a deposit containing 67 million tons grading 1.45% copper. The production started in late 1955. Upon closure of the underground mine, Noranda maintained its copper smelter by importing concentrate from South America and Europe in 1983. Noranda closed its copper mine at Murdochville in 1999, due to the depletion of the ore reserves and closed permanently the smelter in April 2002. The smelter was previously temporarily closed in November 2001. Copper and zinc production capacities have been estimated approximately at 103,000 tons/years in 1995 (Newhook et al. 2003). It is suspected that sulfur dioxide and heavy metals are the common pollutants emitted in the area. It was measured that the annual average concentration of Arsenic, Cadmium, and Lead in ambient air at a distance of 1.5 km from the smelter was respectively 0.028, 0.001, 0.197 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in 1997 (Newhook et al. 2003). Annual 24-h ambient air concentrations of Sulfur dioxide (SO_2) was 33.4 $\mu\text{g}/\text{m}^2$. These concentrations posed a risk to the environment and to human health. Authors estimated that exposure for lung cancer mortality at the mines Gaspé site justified priority for further actions (Bisson 1997; Newhook et al. 2003).

Annual precipitation is approximately 1,000–1,300 mm and the mean annual temperature is 2.5°C (source: Environment Canada). Most of the precipitation falls from April through July. Late summer and fall months are relatively dry. Snow falls from September to May averaging accumulations of 450 cm and it remains on the ground for 8 months (Leblanc et al. 1976). The prevailing wind direction is northwest to southeast with the stronger component to the southeast. In this undulating landscape, the wind speed and direction is influenced by the elevation of the terrain as well as the orientation of major features such as the York River valley. Trend in suspended particulate matter registered by a control station located at Murdochville showed that atmospheric emissions were reduced in early 1990s (Fig. 2). Other studies report that atmospheric releases of Arsenic, Cadmium, Lead and Nickel decreased by over 60% from 1988 to 1995 (Environment Canada 1997). Then we retained a 30 years period (1960–1990) as a period of intense activity.

Black spruce is the dominant species in the study area. It is intermixed with balsam fir (*Abies balsamea* L. Mill.), white birch (*Betula papyrifera* Marsh.),

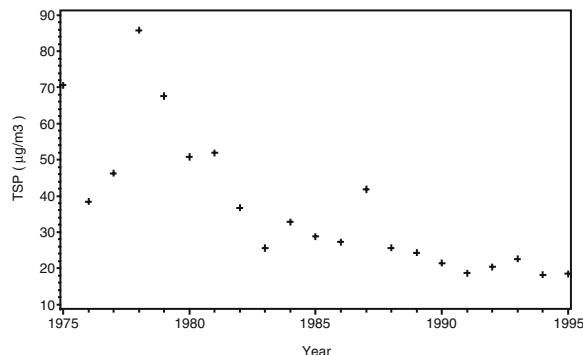


Fig. 2 Trend in annual geometric mean of Suspended Particulate Matter (TSP) concentrations registered at Murdochville (source: MDDEP, 2002)

white spruce (*Picea glauca* (Moench) Voss), red maple (*Acer rubrum* L.), and trembling aspen (*Populus tremuloides* Michx.). Occasional species include white pine (*Pinus strobus* L.) and yellow birch (*Betula alleghaniensis* Britton). Shrub layer is composed primarily of *Rhododendron albiflorum* (Hook.) and *Vaccinium ovalifolium* (Sm.) (Desponts et al. 2004).

2.2 Sampling

To reduce the total variability, we sampled sites located on dominant geomorphologic formations and with dominant tree species. Old-growth stands of black spruce with a minimal size of 0.5 ha located on granitic-gneiss bedrock of upper Devonian age with sandy loam soils were retained using ecoforestry database (Ministry of Natural Resources of Quebec). Black spruce has a high susceptibility to air pollution, is relatively long-lived, and has a high potential dendrochronological studies (Fritts and Shatz 1975; Cutter and Guyette 1993). We selected stands located on slopes below 35%, between 100 and 500 m from roads for accessibility and to avoid contamination, and free of recent historical perturbations (such as fire) as assessed by recent aerial photograph. Stands located on poorly drained environments were eliminated. Then 94 sampling sites ranging at elevations between 1,000 and 8 m were randomly selected (Fig. 1). All spatial calculations were carried out using Arcview 3.2 (ESRI 1999).

Trees were sampled in September 2002 and September 2003. At each site, only one tree was sampled. Sampling one tree and not the stand as a whole permitted to have a more efficient spatial representa-

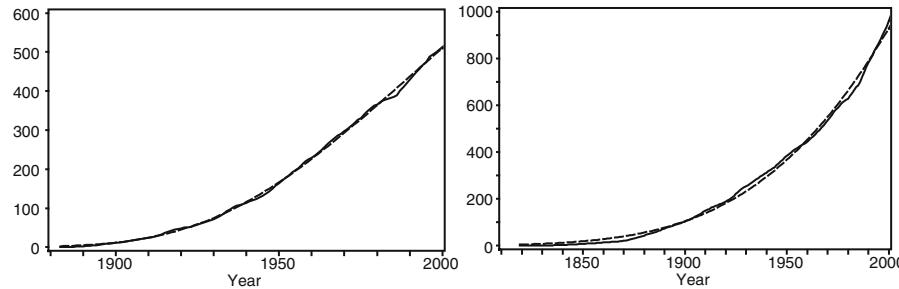


Fig. 3 Cumulative growth curves of two trees. Trees are randomly selected among groups of short (10 years) and long (30 years) depletion periods. *Solid lines* are the cumulative basal

area in cm^2 . *Dashed lines* are the fitted curves with the Gompertz function. Growth depletions occur for the 1980–1990 (at left) and for the 1955–1990 periods (at right)

tion for a same sampling effort. Only trees with single stem, no evidence of (recent) insect infestation or crown deformity were sampled. Two increment cores were taken with 8 mm borers on 51 trees and disk samples were taken from 43 trees, all at breast height (1.3 m above ground level). Increment cores were mounted using standard method and samples were sanded using fine (400) grit to expose cell structure. Annual ring widths along cores and four radii of disks were measured to the nearest 0.01 mm with the Velmex tree-ring measuring system. All trees were older than 70 years.

2.3 Statistical Analyses

Ring increment data were converted to basal area increment (BAI). This method has been suggested as a means of quantifying growth (Cook and Innes 1989; LeBlanc 1990). A conservative approach was used to test our hypotheses. We did not correct series for missing rings. We hypothesized that trends over 30 years could not be removed by few missing rings. Cumulative tree growth follows a sigmoid curve with two different development phases: a positive exponential phase followed by a growth rate decreasing (Colbert et al. 2004). There are different sigmoid models which describe these processes. In this study, we used the Gompertz equation (Rossi et al. 2003). Basal area (inside bark) series were produced assuming a concentric growth at breast height. Cumulative tree growth curves were fitted with the Gompertz function defined as:

$$Y = A \times \exp [-\exp (\beta - \kappa \times t)]$$

where Y is the basal area, t the time in years, A the upper asymptote of the maximum basal area, β the

x -axis placement parameter and κ the rate of change parameter. We used the NLIN Procedure (SAS 1999) with the Marquardt method to estimate the parameters of the model for each basal area series. This method regresses the residuals onto the model partial derivatives in respect to the Gompertz parameters until the estimates converged. To judge the quality of fitting procedures, we looked at the number of samples where the convergence criteria were met. The fitted curve represented the annual general trend and the

Table 1 Relationships between residuals of growth curves (natural logarithm of absolute values) and the set of explanatory landscape variables

	Control period (1930–1960)	Exploitation (smelting) period (1960–1990)
Model		
N	52	47
AIC	28.95	-11.6
R^2	0.06; $P=0.075$	0.70*
Parameters		
Intercept	$5.3315 \pm 0.3607^*$	$3.94442 \pm 0.71004^*$
Distance to smelter	0.0206 ± 0.0113 ; $P=0.07$	$-0.06733 \pm 0.01287^*$
Smelter exposition	–	$-0.01599 \pm 0.00273^*$
Elevation	–	$0.00736 \pm 0.00107^*$
Cross validation	0.14 ; $P=0.31$	0.78*

Results are from linear regression (PROC REG in SAS). All possible models were tested. The slope, standard error, and P values are showed for the variables retained in models selected (with minimum AIC). Cross-validation is the Spearman correlation coefficient between the observed and predicted values generated by the cross-validation procedure.

* $P<0.0001$

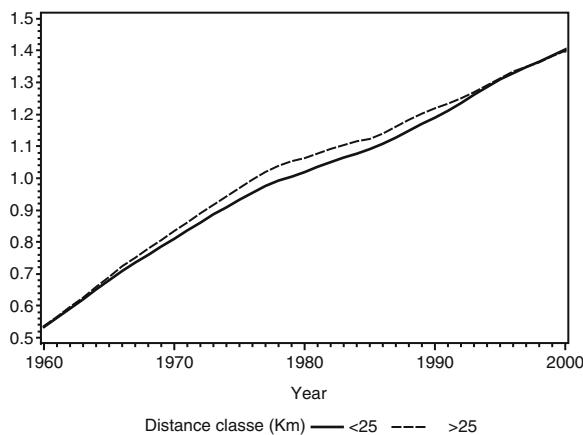


Fig. 4 Mean cumulative tree growth at two distances classes (0–25 and >25 km). Means are calculated on standardized cumulative basal area values

residuals represented the positive or negative variation to the non-perturbed growth.

We investigated relations between negative values of the residuals and a set of explanatory variables at two periods of 30 years: (1) 1960–1990, an intense activity period, and (2) 1930–1960, a pre-industrial period for this area. The relations between residuals and tree spatial positions (distances to the smelter) were tested using linear regression (PROC REG). We controlled for factors that might obscure effects of the distance to the smelter. Covariates included in models were: age of trees, elevation, south exposition, smelter exposition, and slope. Landscape variables were calculated using a Digital Elevation Model (DEM) at a resolution of 20 m. Smelter exposition was calculated as the angle difference between the slope and the smelter direction. The part of variance explained by each variable was estimated from the sum of square errors. We calculated the natural logarithm of the absolute residual mean values and verified that normality assumptions were verified. There were no signs of multicollinearity ($R<0.6$ in all pairwise comparisons among variables). All submodels were tested. We selected models from all possible combinations of explanatory variables with an information-theoretic approach based on the Akaike Information Criterion (AIC). Cross-validation methodology was used to estimate model accuracy. During this procedure, one observation was omitted from the data set. The regression model was fitted with the remaining $n-1$ observations, and the residual mean value for the omitted observation was estimated using the fitted

model. This procedure was repeated for all observations. The accuracy of regression models was estimated by examining the Spearman correlation between observed and predicted values (PROC CORR).

3 Results

The Gompertz function has provided suitable descriptions of the tree growth curves. Global trend is not related to a 10 year perturbation or to a growth depletion period of 30 years (Fig. 3). We found convergence for all series. F statistics calculated for models were significant at a probability level lower than 0.0001 and the Pearson R^2 between the observed and predicted values varied between 0.97 and 0.999. In the two periods investigated, 50% of trees had negative residual means. For the exploitation period (1960–1990), our results indicated that residuals of growth curves (natural logarithm of absolute values) were positively influenced by elevation and negatively by the smelter distance and the smelter exposition (Table 1). Growth depletion increased with the smelter proximity (Fig. 4), on slope exposed to the smelter emissions, and located at high elevation.

The percentage of variance explained by each variable was ranged between 20 and 30%. The final model selected by AIC procedure fitted adequately the residuals ($R=0.7$; $P<0.0001$) and the variables retained were all highly significant ($P<0.0001$). Cross validation procedure indicated that the predicted values matched the observed values relatively closely (Fig. 5; $R=0.78$; $P<0.0001$). Growth depletion occurred below 580 m elevation. At higher elevations,

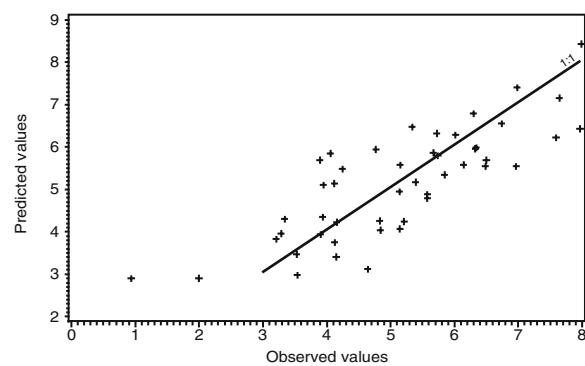


Fig. 5 Cross validation plot between the residual values predicted by the model and the observed values. The R square was 0.61

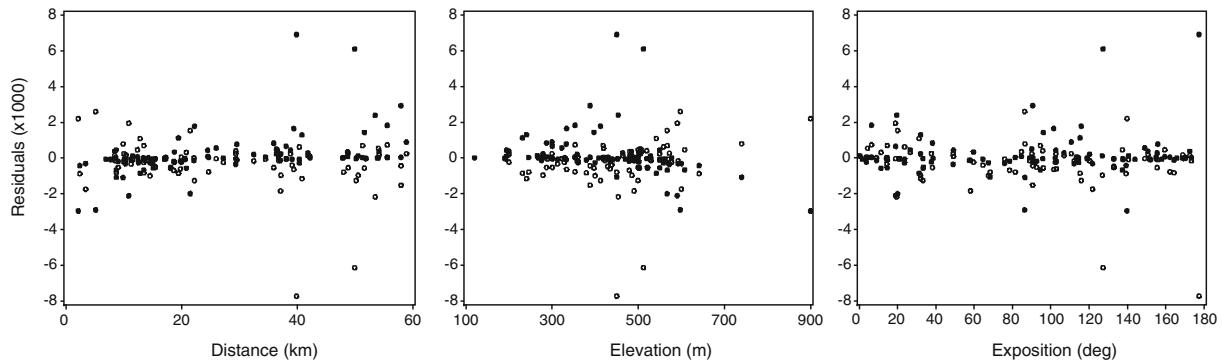


Fig. 6 Relations between the Gompertz growth model residuals and the distance to the smelter, elevation and exposition. Circles and dots are the mean of the residuals calculated on the control period (1930–1960) and the smelter activity period (1960–1990), respectively

residuals reached positive values or negative values occurring on the whole area. Under a 25 km distance to the smelter, negative residuals reached lower values (Fig. 6). Conversely, high positive residuals were encountered principally at greater distances to the smelter.

We did not encounter these results for the control period (1930–1960). The distance to the smelter seemed to explain the growth depletion but the model presented a poor predictive power. The best model was not significant at the threshold of 0.05 and cross validation procedure indicated that it was not able to explain the observed residuals values ($R=0.14$; $P=0.31$). For this period, the growth depletion was higher far away from the smelter. This result confirmed that growth reductions occurred in the vicinity of the smelter only for the intense exploitation period.

4 Discussion

Tree-ring growth is the result of numerous factors (Innes and Cook 1989). If large-scale disturbances (extreme climatic events, severe insect outbreaks) are usually directly visible on the mean chronology, detection of medium and small-scale disturbances is more difficult. Growth trend results from the geometric constraint of adding growth rings onto a bole increasing in size. To separate this trend of the other factors influencing tree-growth like a pollution signal, numerous methods have been used (Gremmill et al. 1982; Alvarado et al. 1993). Stochastic smoothers like filters (Briffa et al. 1983) or cubic splines (Cook and Peters 1981) were attempted to detrend dendrochro-

nological series. In a dendroclimatological context, when the purpose is to suppress the low frequency signal, these methods are pertinent (Van Deusen and Reams 1993). For the perturbation studies, they could also remove too much of the finer detail and suppress the pollution signal (Warren 1989). Some of these models are also devoid of any biological interpretation (Zeide 1993). Our results showed that the growth model used was able to remove the growth trend and emphasize the perturbation effects.

According with our hypothesis, growth reductions were related to the smelter proximity. During the intense smelting operation period (1960–1990), tree growth was reduced up to 25 km from the smelter. This result could not be explained by tree age or site elevation only. Similar pattern was not observed at the control period (1930–1950). Our results are consistent with other studies where smelter pollutants affect trees at distance ranging from 3 to 40 km (Freedman and Hutchinson 1980; Fox et al. 1986; Sutherland and Martin 1990; Nash et al. 1992).

On the intense activity period, tree growth was reduced within a 25-km radius of the smelter, on slopes exposed to the contaminant flow and located at elevation lower than 580 m. Other studies conducted in the same region, have reported that this pattern is elliptically elongated in the northwest–southeast direction following the pattern of the prevailing winds (Leblanc et al. 1976). The north western winds carry the pollutants in the southeast direction through the valley which provides a path of minimum resistance. For mapping heavy metal pollution more precisely, it would be necessary to consider this airflow pattern. Near mining sites, high concentrations of heavy metals

may cause serious environmental pollution problems. For affected areas it is essential to gain an understanding of the size of the affected area, level of metal concentrations and the spatial distribution within the area (Markus and McBratney 2001; McGrath et al. 2004).

Growth anomalies can be interpreted in relation to ecological factors like insect attacks. Insect and pathogen attacks may play important roles in the reduction in tree growth. Recurrent outbreaks of the spruce budworm (*Choristoneura fumiferana*) are considered with fire as major disturbances in the forest of eastern North America (Simard and Payette 2003). Massive and repeated defoliation cause radial growth reductions in stems (Filion et al. 1998). Reduction of tree growth may also be induced by environmental factors such as frost damage or soil humidity variations (Friedland et al. 1984; Wilkinson 1990; Tobi et al. 1995; Marschner et al. 1998). The most recent spruce budworm outbreak occurred from 1973 to 1991 in the Gaspésie region (Messier et al. 2005). The defoliation caused by the spruce budworm or other ecological factors induces radial-growth decrease like atmospheric pollution. Thus, differentiation between forest declines due to anthropogenic causes as opposed to natural processes could be difficult to establish (Muzika et al. 2004). In a diffuse atmospheric pollution context, soils modifications could conduce to tree growth reductions (Klumpp et al. 2002; Piirainen et al. 2002). However, smelter emissions could act differently. Intensive acid emissions could in a first time affect rapidly spruce needles (Percy et al. 1990). Extensive insect defoliation and severe climate stress could have affected most hardwood stands, but these stresses, significant as they are, cannot account for the observed gradient. Growth reductions were closely related to the smelter distance and to the slope exposition to the smelter direction. These patterns are difficult to explain for large scale epidemic process. Conversely, complete separation of human and ecological factors is impossible. For example, pollutants can have reduced forest health and increased susceptibility to insects, diseases, and environmental stress. The abrupt reduction of tree growth attributed to human-caused disturbances can be also interpreted as a critical threshold, above which tree resistance is overcome (With and Crist 1995; Tobor-Kaplon et al. 2006). The system lacks resilience and the resistance threshold is reached.

Differences between both classes were not observable at the end of the study period suggesting that tree growth was improved after growth anomalies. Radial growth reduction related to 30 years of atmospheric pollution could be interpreted as a perturbation. With the ending of smelting activities, growth trend would be recovered. However, our sampling design did not allow this interpretation. Non-resilient subjects like dead trees or subjects with a growth rate reduction since 1950 were not sampled. Studies conducted on tree growth related to soil nutrient contents tend to show that acid deposition conduce to a durable growth rate reduction (Field et al. 1992; Duchesne et al. 2002). To investigate if a general forest decline phenomenon occurs in the vicinity of the smelter, other studies are needed.

5 Conclusion

Our results tend to confirm the hypothesis that the pyrometallurgical complex of Murdochville had impacted the surrounding ecosystem forest. Effects of pollutant inputs may lead to economic losses by reducing tree growth in a region where wood harvesting is important. However, without more than statistical evidence, there were no clear indications that metal depositions will be correlated in the future to long time tree growth reduction. Future studies are needed to confirm this hypothesis and define the range and the spatial pattern of the contamination.

Acknowledgements We are greatly indebted to M. Aubert, B. Cherbuy, O. Ndzangou, and R. Ouimet, for field work. Masse, I. provided data collection on atmospheric emissions. L. Blais and H. Paucar contributed to discussions on analytical methods and statistical modelisation process. We also thank R. Ouimet and L. Duchesne for constructive comments on earlier drafts of the manuscript. Funding was provided by the USDA Forest Service, and the Ministère des Ressources Naturelles du Québec.

References

- Alvarado, R. D., De Bauer, L. I., & Galindo, A. J. (1993). Decline of sacred fir (*Abies religiosa*) in a forest park south of Mexico City. *Environmental Pollution*, 80, 115–121.
- Ayers, G. P., Peng, L. C., Gillett, R. W., & Fook, L. S. (2002). Rainwater composition and acidity at five sites in Malaysia, in 1996. *Water, Air and Soil Pollution*, 133, 15–30.

- Ayräs, M., & Kashulina, G. (2000). Regional patterns of element contents in the organic horizon of podzols in the central part of the Barents region (Finland, Norway and Russia) with special reference to heavy metals (Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, V, Zn) and sulphur as indicators of airborne pollution. *Journal of Geochemical Exploration*, 68, 127–144.
- Bisson, M. (1997). *La qualité de l'air au Québec de 1975 à 1994, Rapport du Ministère de l'Environnement et de la Faune, Direction du Milieu Atmosphérique et Service de la Qualité de l'Atmosphère*. Québec, Canada: Bibliothèque Nationale du Québec.
- Briffa, K. R., Jones, P. D., Wigley, T. M. L., Pilcher, J. R., & Baillie, M. G. L. (1983). Climate reconstruction from tree rings: Part 1. Basic methodology and preliminary results for England. *Journal of Climatology*, 3, 233–242.
- Brunner, I., Rigling, D., & Blaser, P. (1999). Response of Norway spruce seedlings in relation to chemical properties of forest soils. *Forest Ecology and Management*, 116, 71–81.
- Bunce, H. W. F. (1979). Fluoride emissions and forest growth. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 29, 642–643.
- Cogbill, C. V. (1977). The effect of acid precipitation on tree growth in eastern North America. *Water, Air and Soil Pollution*, 8, 89–93.
- Colbert, J. J., Schuckers, M., Fekedulegn, D., Rentch, J., MacSiurtain, M., & Gottschalk, K. (2004). Individual tree basal-area growth parameter estimates for four models. *Ecological Applications*, 174, 115–126.
- Cook, E., & Innes, J. (1989). Tree-ring analysis as an aid to evaluating the effects of air pollution on tree growth. *Biologic markers of air-pollution stress and damage in forests* (pp. 157–167). Washington, DC: National Academy.
- Cook, E. R., & Peters, K. (1981). The smoothing spline: A new approach to standardizing forest interior tree-ring width series for dendroclimatic studies. *Tree Ring Bulletin*, 41, 45–53.
- Cutter, B. E., & Guyette, R. P. (1993). Anatomical, chemical, and ecological factors affecting tree species choice in dendrochemistry studies. *Journal of Environmental Quality*, 22, 611–619.
- Dehayes, D. H., Schaberg, P. G., Hawley, G. J., & Strimbeck, G. R. (1999). Acid rain impacts on calcium nutrition and forest health. *BioScience*, 49, 789–800.
- Desponts, M., Brunet, G., Bélanger, L., & Bouchard, M. (2004). The eastern boreal old-growth balsam fir forest: A distinct ecosystem. *Canadian Journal of Botany*, 82, 830–849.
- Duchesne, L., Ouimet, R., & Houle, D. (2002). Basal area growth of Sugar Maple in relation to acid deposition, stand health, and soil nutrients. *Journal of Environmental Quality*, 31, 1676–1683.
- Environment Canada (1997). *Strategic options for the management of toxic substances from the base metals smelting sector*. Ottawa, Canada: Stakeholder Consultations.
- ESRI (1999). *ArcView® 3.2 GIS*. Redlands, CA: Environmental Systems Research Institute, Inc.
- Field, C. B., Chapin III, S. F., Matson, P. A., & Mooney, H. A. (1992). Responses of terrestrial ecosystems to the changing atmosphere: A resource-based approach. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 23, 201–235.
- Filion, L., Payette, S., Delwaide, A., & Bhiry, N. (1998). Insect defoliators as major disturbance factors in the high-altitude balsam fir forest of Mount Mégantic, southern Quebec. *Canadian Journal of Forest Research*, 28, 1832–1842.
- Fowler, D., Cape, J. N., Deans, J. D., Leith, I. D., Murray, M. B., & Smith, R. I. (1989). Effects of acid mist on the frost hardiness of red spruce seedlings. *New Phytologist*, 113, 321–335.
- Fox, C. A., Kincaid, W. B., Nash, T. H., Young, D. L., & Fritts, H. C. (1986). Tree-ring variation in western larch (*Larix occidentalis*) exposed to sulfur dioxide emissions. *Canadian Journal of Forest Research*, 16, 283–292.
- Freedman, B., & Hutchinson, T. C. (1980). Pollutants inputs from the atmosphere and accumulations in soils and vegetation near a nickel–copper smelter at Sudbury, Ontario, Canada. *Canadian Journal of Botany*, 58, 108–132.
- Friedland, A. J., Gregory, R. A., Karenlampi, L., & Johansson, A. H. (1984). Winter damage to foliage as a factor in red spruce decline. *Canadian Journal of Forest Research*, 14, 963–965.
- Fritts, H. C., & Shatz, D. J. (1975). Selecting and characterizing tree-ring chronologies for dendroclimatic analysis. *Tree Ring Bulletin*, 35, 31–40.
- Gremmill, B., McBride, J. R., & Laven, R. D. (1982). Development of tree-ring chronologies in an ozone air pollution-stressed forest in southern California. *Tree Ring Bulletin*, 42, 22–31.
- Groschevá, H., Novák, M., Havel, M., & Černý, C. J. (1998). Effect of altitude and tree species on 34S of deposited sulfur (Jezeří catchment, Czech Republic). *Water, Air and Soil Pollution*, 105, 295–303.
- Guttikunda, S. K., Thongboonchoo, N., Arndt, R. L., Calori, G., Carmichael, G. R., & Streets, D. G. (2001). Sulfur deposition in Asia: Seasonal behavior and contributions from various energy sectors. *Water, Air and Soil Pollution*, 131, 383–406.
- Ikeda, H., & Miyanaga, Y. (2001). Comparison of acid neutralization by chemical weathering between acidified and non-acidified watersheds. *Water, Air and Soil Pollution*, 131, 407–436.
- Innes, J. L., & Cook, E. R. (1989). Tree ring analysis as an aid to evaluating the effects of pollution on tree growth. *Canadian Journal of Forest Research*, 19, 1174–1189.
- Joslin, J. D., & Wolfe, M. H. (1992). Red spruce soil solution chemistry and root distribution across a cloud water deposition gradient. *Canadian Journal of Forest Research*, 22, 893–904.
- Klumpp, A., Domingos, M., & Klumpp, G. (2002). Foliar nutrient contents in tree species of the atlantic rain forest as influenced by air pollution from the industrial complex of Cubatão, SE-Brazil. *Water, Air and Soil Pollution*, 133, 315–333.
- LeBlanc, D. C. (1990). Relationships between breast-height and whole-stem growth indices for red spruce on Whiteface Mountain, New York. *Canadian Journal of Forest Research*, 20, 1399–1407.
- Leblanc, F., Robitaille, G., & Rao, D. N. (1976). Ecophysiological response of lichen transplants to air pollution in the Murdochville Gaspe copper mines area, Québec. *Journal of the Hattori Botanical Laboratory*, 40, 27–40.

- L'Hirondelle, S. J., Jacobson, J. S., & Lassoie, J. P. (1992). Acid mist and nitrogen fertilization effects on growth, nitrate reductase activity, gas exchange, and frost hardness of red spruce seedlings. *New Phytologist*, 121, 611–622.
- Markus, J., & McBratney, A. B. (2001). A review of the contamination of soil with lead II. Spatial distribution and risk assessment of soil lead. *Environment International*, 27, 399–411.
- Marschner, B., Gensior, A., & Fischer, U. (1998). Response of soil solution chemistry to recent declines in atmospheric deposition in two forest ecosystems in Berlin, Germany. *Geoderma*, 83, 83–101.
- McGrath, D., Zhang, C., & Carton, O. T. (2004). Geostatistical analyses and hazard assessment on soil lead in Silvermines area, Ireland. *Environmental Pollution*, 127, 239–248.
- McLaughlin, S. B., McConathy, R. K., Duvick, D., & Mann, L. K. (1982). Effects of chronic air pollution stress on photosynthesis, carbon allocation, and growth of white pine trees. *Forest Science*, 28, 60–70.
- McLaughlin, S. B., Anderson, C. P., Hanson, P. J., Tjoelker, M. G., & Roy, W. K. (1991). Increased dark respiration and calcium deficiency of red spruce in relation to acidic deposition at high-elevation southern Appalachian Mountain sites. *Canadian Journal of Forest Research*, 21, 1234–1244.
- Messier, J., Kneeshaw, D., Bouchard, M., & de Römer, A. (2005). A comparison of gap characteristics in mixed-wood old-growth forests in eastern and western Quebec. *Canadian Journal of Forest Research*, 35, 2510–2514.
- Muzika, R. M., Guyette, R. P., Zielonka, T., & Liebhold, A. M. (2004). The influence of O₃, NO₂ and SO₂ on growth of *Picea abies* and *Fagus sylvatica* in the Carpathian Mountains. *Environmental Pollution*, 130, 65–71.
- Nash, B. L., Davis, D. D., & Skelly, J. M. (1992). Forest health along a wet sulphate/pH deposition gradient in North-Central Pennsylvania. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 11, 1095–1104.
- Newhook, R., Hirtle, H., Byrne, K., & Meek, M. E. (2003). Release from copper smelters and refineries and zinc plants in Canada: Human health exposure and risk characterization. *Science of the Total Environment*, 301, 23–41.
- Quimet, R., Duchesne, L., Houle, D., & Arp, P. A. (2001). Critical loads and exceedances of acid deposition and associated forest growth in the northern hardwood and boreal coniferous forests in Québec, Canada. *Water, Air and Soil Pollution*, 1, 119–134.
- Parks, S. U., & Bashkin, V. (2001). Sulfur acidity loading in South Korean ecosystems. *Water, Air and Soil Pollution*, 132, 19–41.
- Percy, K. E., Krause, C. R., & Jensen, K. F. (1990). Effects of ozone and acidic fog on red spruce needle epicuticular wax ultrastructure. *Canadian Journal of Forest Research*, 20, 117–120.
- Pickett, S. T. A., & White, P. S. (Eds.) (1985). *The ecology of natural disturbance and patch dynamics*. New York: Academic.
- Piirainen, S., Finér, L., & Starr, M. (2002). Deposition and leaching of sulphate and base cations in a mixed boreal forest in eastern Finland. *Water, Air and Soil Pollution*, 133, 185–204.
- Rossi, S., Deslauriers, A., & Morin, H. (2003). Application of the Gompertz equation for the study of xylem cell development. *Dendrochronologia*, 21, 33–39.
- SAS Institute (1999). SAS/STAT User's guide, Version 8. North Carolina: SAS Institute.
- Sheppard, L. J. (1994). Causal mechanisms by which sulphate, nitrate and acidity influence frost hardness in red spruce: Review and hypothesis. *New Phytologist*, 127, 69–82.
- Simard, M., & Payette, S. (2003). Accurate dating of spruce budworm infestation using tree growth anomalies. *Ecoscience*, 10, 204–216.
- Staszewski, T., Lukasik, W., Godzik, S., Szczuj, J., & Uzieblo, A. K. (1998). Climatic and air pollution gradient studies on coniferous trees health status, needles wettability and chemical characteristics. *Chemosphere*, 36, 901–905.
- Sutherland, E. K., & Martin, B. (1990). Growth response of *Pseudotsuga menziesii* to air pollution from copper smelting. *Canadian Journal of Forest Research*, 20, 1020–1030.
- Sverdrup, H., Warfvinge, P., & Britt, D. (1996). Assessing the potential for forest effects due to soil acidification in Maryland. *Water, Air and Soil Pollution*, 87, 245–265.
- Swetnam, T. W., Thompson, M. A., & Sutherland, E. K. (1985). *Using dendrochronology to measure radial growth of defoliated trees*. Washington, DC: US Government Printing Office.
- Symeonides, C. (1979). Tree-ring analysis for tracing the history of pollution: Application to a study in Northern Sweden. *Journal of Environmental Quality*, 8, 482–492.
- Tobi, D. R., Wargo, P. M., & Bergdahl, D. R. (1995). Growth response of red spruce after known periods of winter injury. *Canadian Journal of Forest Research*, 25, 669–681.
- Tobor-Kaplon, M. A., Bloem, J., Romkens, P. F., & de Ruiter, P. C. (2006). Functional stability of microbial communities in contaminated soils near a zinc smelter (Budel, The Netherlands). *Ecotoxicology*, 24, 1–11.
- Van Deusen, P. C. (1989). A model-based approach to tree ring analysis. *Biometrics*, 45, 763–799.
- Van Deusen, P. C., & Reams, G. A. (1993). Frequency domain tree-ring standardization. *Forest Science*, 39, 55–65.
- Vann, D. R., Strimbeck, G. R., & Johnson, A. H. (1992). Effects of ambient levels of airborne chemicals on freezing resistance of red spruce foliage. *Forest Ecology and Management*, 51, 69–79.
- Warren, W. G. (1989). Tree rings and pollution: Trend removal or trend estimation? Paper presented at the IUFRO Conference of Forest Statistics, Universität Freiburg.
- Whittaker, R. H., Bormann, F. H., Likens, G. E., & Siccama, T. G. (1974). The Hubbard Brook Ecosystem Study: Forest biomass and production. *Ecological Monographs*, 44, 233–254.
- Wilkinson, R. C. (1990). Effects of winter injury on basal area and height growth of 30-year-old red spruce from 12 provenances growing in northern New Hampshire. *Canadian Journal of Forest Research*, 20, 1616–1622.
- With, K. A., & Crist, T. O. (1995). Critical Thresholds in species responses to landscape structure. *Ecology*, 76, 2446–2459.
- Zeide, B. (1993). Analysis of growth equations. *Forest Science*, 39, 594–616.

Annexe II

**Metal contamination in the
lichen *Alectoria sarmentosa*
near the copper smelter of
Murdochville, Québec.**

Metal contamination in the lichen *Alectoria sarmentosa* near the copper smelter of
Murdochville, Québec.

Aznar, J.-C.^{*}, Richer-Laflèche, M., Cluis, D.

Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement
490, rue de la Couronne, Québec (Québec) G1K 9A9 Canada.

Corresponding author: Jean-Christophe Aznar

Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau, Terre & Environnement
490 de la Couronne, Québec (Qc), G1K 9A9 CANADA

Tel: 1 (418) 654 2608, Fax: 1 (418) 654-2600

E-mail: jean-christophe_aznar@ete.inrs.ca

Capsule

Metal concentrations and Pb isotopic ratios in the lichen *Alectoria sarmentosa* showed a clear spatial pattern related to a point source emission.

Abstract

Lichens were used to evaluate the metal pollution in a forest ecosystem around the smelter of Murdochville, Canada. As reached values 5.8 times higher in the smelter vicinity than in the ‘background’ sites. This enrichment was 2 times higher for 3 metals (Cu, Cd and Pb). The highest As, Ba, Cd, Cu, and Pb concentrations in lichens were 4, 112, 1, 23, 50 and 952 mg/kg respectively. Contamination declined exponentially with increasing distance from the smelter and was related to elevation and slope exposition to the smelter flux. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios were low close to the smelter (1.16 and 18), but increased with distance to constant values (1.19 and 18.7) and showed an inverse correlation with lead concentrations. Forest contamination was detectable up to 30 km from the smelter.

Keywords: $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios, lead, arsenic, air pollution.

1. Introduction

Epiphytic lichens have been used extensively to monitor air quality around urban areas, industrial sites, and to document spatial distribution and accumulation of airborne pollutants (Garty, 2001; Carignan et al, 2002; Purvis et al., 2004). Lichens are used as passive pollution monitors because they concentrate a variety of pollutants in their thalli at levels well above environmental concentrations and their own physiological needs. They lack vascular root system and therefore intercept only allogeic atmospheric matter included in wet precipitations, dry depositions and gaseous emissions (Nash, 1996). They record an integrated signal over a few years of atmospheric fallout and thus minimise any signals due to variable (seasonal) atmospheric circulation patterns, and biases related to discrete events. They also present high trace element contents and consequently elemental and isotopic analyses are simplified (Carignan et al., 2002).

Since industrial atmospheric metal emissions are mostly associated with submicronic aerosols and can be advected over great distances (Mukai et al., 1994), elemental abundances and lead-isotope signatures used in combination appear to be very appropriate to trace sources of metal pollution (Carignan et al, 2002). Pb isotope ratios are variable in natural materials due to the radioactive decay of U- and Th-nuclides. However, they do not fractionate during the deposition process and therefore retain the isotopic composition of their sources.

Between 1955 and 2001, Cu-smelting activities were located in the Murdochville mining district (Gaspésie Peninsula, Québec). Previous studies have hypothesized that forest ecosystems of the Gaspésie Peninsula were locally highly contaminated (Leblanc et al., 1976). However, scientific literature does not give any quantitative information about the contamination level of the peninsula or the identification of the pollution sources. Moreover, large scale studies showed a continuous gradient in lead isotopic ratios measured in lichens for the northeastern American continent (Carignan and Gariépy, 1995) but modifications of these ratios have not been documented at a regional level.

The main purpose of the study was to investigate the heavy metal pattern in the Gaspésie Peninsula. We hypothesized that the pollution persists, one year after the smelting activity

abandonment. Moreover, we tested if there was a relationship between the lead isotopic ratios measured in lichens, ore used in the smelter, and rock materials of the peninsula.

2. Material and methods

2.1. Study area

The study area ($48^{\circ}54'N$, $65^{\circ}19'W$) is centered on the former Noranda smelter and refinery complex located in the city of Murdochville in the Gaspésie peninsula, southeastern Québec (Fig. 1). Copper production have been estimated at 103 000 t/year in 1995 (Newhook et al., 2003). The annual average concentrations of arsenic, cadmium, and lead in ambient air at a distance of 1.5 km from the smelter were measured and were respectively 0.028, 0.001, 0.197 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in 1997 (Newhook et al., 2003). Since the closing of the Gaspesian copper mines, plant owners imported copper ore from their mining operations in Chile as well as from suppliers all over the world.

The bedrock of the Murdochville area consists mainly of Devonian sedimentary rocks covered by glacial tills and sandy loam soils. Plutonic rocks intruded the formations in the vicinity of the mines and produced porphyritic and skarn copper deposits (Bourque et al., 1995). Annual precipitation is approximately 1000–1300 mm and the mean annual temperature is 2.5 °C (Environment Canada). Most of the precipitation falls from April through July. Late summer and fall months are relatively dry. Snow falls from September to May averaging 450 cm and remains on the soil during 8 months (Environment Canada). The prevailing wind direction is northwest to southeast. The study area is dominated by black spruce (*Picea mariana* Mill. B.S.P.) stands, intermixed with balsam fir (*Abies balsamea* (L.) Mill.), white birch (*Betula papyrifera* Marsh.), white spruce (*Picea glauca* (Moench) Voss), red maple (*Acer rubrum* L.) and trembling aspen (*Populus tremuloides* Michx.).

2.2. Sampling

The sampling area mainly follows the York River watershed which ends in the Gaspé Bay (Atlantic Ocean). During September of 2002–2003, 76 randomly selected sites, ranging between 1000 and 8 m elevation, were sampled for lichens (Fig.1). We selected stands

located on sedimentary bedrock with sandy loam soils and containing old-growth stands of black spruce with a minimal size of 5 ha. We retained stands located on slopes below 35%, between 100 to 500 m from roads for accessibility and to avoid contamination. Because the sensitivity of lichens to contaminants is relative to each species (Nash III, 1996) and could be influenced by substrates (Wolterbeek et al., 1996) and vertical position (Bajpai et al., 2004), we sampled only one species widely distributed in the study area: *Alectoria sarmentosa* (Ach.) Ach. on branches located 1.5 to 2 meters above ground. This species is a good accumulative bioindicator, is easy to collect and has a high concentration factor (Conti, 2001). External parts of the thallus were selected as suggested in literature (Loppi et al., 1994). About 20 g, dry weight, were collected with unpowdered gloves and transferred in sealed plastic bags. Dusty, gritty and decaying materials were avoided. Wet or damp samples were air dried as quickly as possible. Ore samples were collected in a mine gallery for isotopic ratio measurement purposes.

2.3. Analytical procedures for lichens concentrations

Lichens were cleaned, dried and stored in hermetically sealed vessels. Samples were lyophilized and a 0.1g aliquot was transferred in Savillex™ teflon bombs with tridistillated nitric and fluorhydric acids (5 ml and 1 µl respectively). Digestion was carried out 3 hours in a high pressure autoclave (1200 psi) up to a temperature of 110 oC. Concentrations of As, Ba, Cd, Cu, Na, Pb, and S were determined simultaneously by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). Concentrations of rare earth elements (REE: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu) were determined by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry (ICP-QMS). Two National Institute of Standards and Technology (NIST) standards (Pine Needles and Apples Leaves) and the USGS synthetic basaltic glass reference materials BCR-2G were used for ICP-AES and ICP-QMS measurements. A composite sample of lichens was included in every batch of 10 samples. For all metals, precision (RSD) was better than 4%, for both within- and between-run (day-to-day) analyses. Concentrations were higher than the detection limits for all elements.

Lead isotopic compositions were determined by ICP-QMS measurements with scan times of 10 msec for each mass. Pb isotopic compositions were determined using thallium

added as an internal isotopic standard to correct for instrumental isotopic mass fractionation. The RSD of the Pb ratio measurements as determined for 18 repeats of the NIST 981 was 0.3 %, 0.5 % and 0.8 % for 206Pb/204Pb, 207Pb/204Pb and 208Pb/204Pb respectively.

2.4. Analytical procedures for rock material

For isotopic determinations, three ore samples were digested with a mixture of tri-distilled HNO₃-HCl-HF and HClO₄ acids. As for the lichens, Teflon Savillex™ bombs were used for complete dissolution of the samples. Pb-isotopes measurements were performed as for the lichen samples. The RSD of the Pb ratio measurements as determined for 10 repeats of the NIST 981 was 0.2 %, 0.3 % and 0.26 % for 206Pb/204Pb, 207Pb/204Pb and 208Pb/204Pb respectively. All measurements were realized at the «Institut National de la Recherche Scientifique – Eau Terre et Environnement» laboratory (Quebec, Canada).

2.5. Statistical analyses

Relationships between element concentrations and the distance from the smelter were investigated with multiple regressions. Because concentrations followed a Poisson-like distribution, we used log-linear models. We controlled for factors that might obscure effects of the distance from the smelter. Elevation (Z), smelter exposition, slope, and sampling year were included in models as covariates. We hypothesized that sites located downwind of point sources receive more atmospheric pollutants. Wind frequency and mean speed were calculated over a 20 year period (1976 - 1995) with data provided by the meteorological station located in Murdochville. Local regressions were used to interpolate data recorded on a 16-point compass. We verified that the wind pattern was invariant between seasons and years. We calculated for each site a covariate W defined as: $W = W_s * W_f$, where W_s and W_f are the mean wind speed and the wind frequency respectively, in the smelter-site direction. We divided W by the distance from the smelter (noted W_2) to include in models the inverse interaction between these two variables. There were no signs of multicollinearity ($R^2 < 0.6$ in all pairwise comparisons among variables). We selected models from all possible combinations of explanatory variables with an information-theoretic approach based on the Akaike Information Criterion (AIC).

To test model robustness, we randomly selected 1000 times 70% of observations. At each iteration, we performed regressions with all submodels and we retained the model with the lower AIC. When the 1000 iteration procedure was achieved, best models were those that appeared with higher frequencies. Significance of effects was determined using likelihood-ratio F-statistics, assuming a Poisson distribution (type 3 options) with corrections for overdispersion.

A cross-validation methodology was used to estimate model accuracy. During this procedure, one observation was omitted from the data set. The regression model was fitted with the remaining n-1 observations, and the probability of metal concentration for the omitted observation was estimated using the fitted model. This procedure was repeated for all observations. We calculated the Spearman correlation between observed and predicted values. All statistical computations were preformed using SAS version 9 (SAS Institute Inc., Cary, NC, USA).

3. Results

3.1. Concentration patterns

We recorded the presence of *Alectoria sarmentosa* at a minimum distance of 7 km of the smelter. Sites located closest from the smelter were investigated but *Alectoria sarmentosa* was absent. The rank concentrations of elements in the lichens was S > Na > Ba > Pb > Cu > As > Cd (Table 1).

Concentrations of As, Cd, Cu, and Pb increased in the smelter vicinity (Table 2). Within a 20 km distance, the Cd, Cu, and Pb concentrations were close to 2 times higher than the concentrations on reference sites (those located at a 50 km distance or higher from smelter). This enrichment reached 5.8 for As. Ba, Na, and S exhibited different patterns. Ba and Na concentrations were reduced in the smelter vicinity whereas S and REE occurred in constant concentrations.

3.4. Lead isotopic ratios

Lichens from the studied area displayed a large range in Pb isotopic compositions. The Pb isotope diagram (Fig. 2) defines a linear array, which likely reflects binary mixing of

different Pb sources. Sites with low $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios (1.16 and 18 respectively) were those located near the smelter (Fig. 3). Ratios values were close to the isotopic Pb composition for galena of the region (Schrijver et al., 1994). Values of 1.154-1.160 and 17.971-18.052 are reported for $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios of galena (PbS) sampled in the study area (Cap-Enragé, St-Fabien, and Gaspé). Concentrates used in the smelter came essentially from copper skarn deposits located in Murdochville. Our results reported $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios of 1.159 and 18.036 for this material. This result had the same order that other ore deposits (Sangster et al., 2000). At the opposite, sites located far away from the smelter have higher ratio values. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios were close to 1.19 and 18.7. Regional environment conduce to these values. Cambrian siliciclastic rocks and sediments sampled in the peninsula have $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios of 1.176 and 18.276 for sandstone, and 1.194 and 18.641 for argillite (Schrijver et al., 1994).

Global atmospheric emissions lead to similar values. Lichens sampled from the St. Lawrence Valley presented isotopic compositions ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.150$; $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.203$) intermediate between those of USA and Canada (Carignan et al., 2002; Desjardins et al., 2004). Lichens sampled in the south Gaspésie Peninsula by these authors presented $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios close to 1.171 and 18.260. Hence, the isotopic composition of lichens sampled in this study was distributed along a gradient with two end-members: concentrates used in smelter and a mixture between atmospheric emissions and geologic formations. Correlations calculated between lead isotopic ratios and concentrations were highly negatively correlated with Pb concentrations for $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (Spearman $R = -0.37$) and positively for $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Spearman $R = 0.48$). The enrichment in lichen thalli was related to anthropogenic emissions.

3.5. Gradient pattern for concentrations of metals

Our models were highly significant for Cu and Pb (Table 3). Cross-validation coefficient showed that these models have a high predictive power. Except for S, not explained, other elements exhibited more subtle patterns with a lower predictive power. Examination of the model-averaged estimates showed that the distance from the smelter was a significant variable for all elements except for Ba (Table 4). As, Cd, Cu and Pb tend to decrease

when the distance increases whereas S and Na tend to increase. Wind intensity divided by the distance from the smelter (W2) was highly significant for Cd, Cu and Pb (Table 4). Sites located downwind of point sources receive more atmospheric pollutants. This effect decreased when the distance from the smelter increased. The gradient was statistically indistinguishable from background levels at about 35 km from the smelter. This distance was 50 km for Pb and Cu concentrations measured in peat hummocks around a copper smelter located in Rouyn-Noranda in western Québec (Kettles and Bonham-Carter, 2002). Elevation was clearly related to a decrease of the concentrations for Cd, Cu, Pb, Ba and Na whereas slopes exposed to the smelter flux tend to have higher concentrations (Doucet and Carignan, 2001). Sampling year was not retained in models.

4. Discussion

4.1 Spatial pattern

Despite the fact that the mine and smelter have both closed in 1999, spatial distribution of metals exhibited clear patterns. Studies conducted at regional level report that lichens from the Gulf of the St. Lawrence yield relatively homogeneous compositions (Carignan et al., 2002). At fine scale, these patterns are more subtle. Regression analyses on metal concentrations, and lead isotopic ratios showed a clear spatial pattern related to a point source emission. Element concentrations increased as the distance to the smelter decreased. Relation to the main wind direction confirms the hypothesis of an airborne metal pollution. Numerous studies have reported similar patterns characteristics of point sources emissions (Bari et al., 2001; Cloqueta et al., 2006).

Pollutants were also related to elevation and slope orientation. Major winds and convection winds in valleys play an important role in terms of distribution of atmospheric heavy metal in function of altitude (Doucet and Carignan, 2001).

At the opposite of other elements, Na and S exhibit higher concentrations far from the smelter, located at the centre of the peninsula. Marine aerosol could influence lichen elemental content (Bennett and Benson, 2005). The presence of two sources (ocean and smelter) could obscure a simple gradient pattern and it would be necessary to identify the origin of Na and S. This could be done by checking enrichment versus water chemistry.

Because the concentrations of REE were relatively constant on the study area, we excluded the hypothesis of a natural enrichment gradient pattern. REE lack of significant anthropogenic sources, have very low solubility and are not displaced like other elements at the soil surface via the root absorption and leave release mechanisms (Chiarenzelli et al., 2001).

4.2. Distance impacted

Contamination declined exponentially with distance near the smelter, but was detectable up to 30 km from the source depending upon direction. Concentration ratios showed that concentrations were increased in the critical air pollution zone compared to the low pollution zone according to other studies (Pandey et al., 2002; Rusua et al., 2006). High Pb concentrations and low $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios for lichens located near the smelter strongly argue for an anthropogenic origin of Pb. In 1983, Chilean copper concentrate was imported to the smelter and was added, alone or in complement, to local minerals. We hypothesized that this new material did not corrupt the isotopic signal. Studies conducted in Chile suggested that anthropogenic Pb present similar low $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios (Munoz et al., 2004).

4.3 Temporal pattern

Our field observations confirmed those obtained 30 years before in the same area (Leblanc et al., 1976). Close to the smelter, we did not observe lichens. In the Murdochville area, pollutant emissions were dramatically reduced in the early 90s but the whole population of lichens was not recovered. In the vicinity of the smelter, forest was reduced to a vast land of dead trees that could not support the whole lichen community (Coxson et al., 2003).

Despite their slow growth rate, lichens have been considered to respond rapidly to increasing or decreasing concentrations of air pollutants (Loppi et al., 2004). However, our results suggest time-delay mechanisms (Backor and Fahselt, 2004). Redistribution of elements via tree root absorption and foliage leaching could bias our results (Nieminen et al., 1999) but authors have studied this potential bias and concluded that this mechanism is negligible for Pb, Cd and Cu (Ceburnis and Steinnes, 2000; Kozlov et al. 2000).

Sampling was conducted one year after the interruption of smelter activities. However, a clear pattern of contamination was highlighted as reported in other study (Rusu et al., 2006). This confirms that lichens record a time-integrated signal and could be used efficiently to monitor past local contamination.

Acknowledgements

We are greatly indebted to O. Ndzangou and R. Ouimet, for field work. We also thank M. Bordeleau and R. Rodrigues for technical assistance and their helpful collaboration. Mr. I. Masse provided data collection on atmospheric emissions. Messrs. L. Blais and H. Paucar-Munoz contributed to discussions on analytical methods and statistical modelisation process. Funding was provided by the U.S.D.A. Forest Service and the Ministère des Ressources Naturelles et de la Faune du Québec.

References

- Backor, M., Fahselt, D., 2004. Physiological attributes of the lichen *Cladonia pleurota* in heavy metal-rich and control sites near Sudbury (Ont., Canada). *Environmental and Experimental Botany* 52, 149-159.
- Bajpai, R., Upreti, D.K., Mishra S.K., 2004. Pollution monitoring with the help of lichen transplant technique at some residential sites of Lucknow City, Uttar Pradesh. *Journal of Environmental Biology* 25, 191-195.
- Bari, A., Rosso, A., Minciardi, M.R., Troiani, F., Piervittori, R., 2001. Analysis of heavy metals in atmospheric particulates in relation to their bioaccumulation in explanted *Pseudevernia furfuracea* thalli. *Environmental Monitoring and Assessment* 69, 205-220.
- Bennett, J.P., Benson, S., 2005. Elemental content of lichens of the Point Reyes Peninsula, northern California. *Science of the Total Environment* 31, 199-206.
- Bourque, P.-A., Brisebois, D., Malo, M., 1995. Gaspé Belt. In: Williams, H. (Ed.), Chapter 4 : Geology of the Appalachian-Caledonian Orogen in Canada and Greenland. Geological Society of America, geology of North America F-1, 316-351.

- Carignan, J., Simonetti, A., Gariépy, C., 2002. Dispersal of atmospheric lead in northeastern North America as recorded by epiphytic lichens. *Atmospheric Environment* 36, 3759-3766.
- Carignan, J., Gariépy, C., 1995. Isotopic composition of epiphytic lichens as a tracer of sources of atmospheric lead emissions in southern Quebec, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 4427-4433.
- Ceburnis, D., Steinnes, E., 2000. Conifer needles as biomonitoring of atmospheric heavy metal deposition: comparison with mosses and precipitation, role of the canopy. *Atmospheric Environment* 34, 4265-4271.
- Chiarenzelli, J., Aspler, L., Dunn, C., Cousens, B., Ozarko, D., Powis, K., 2001. Multi-element and rare earth element composition of lichens, mosses, and vascular plants from the Central Barrenlands, Nunavut, Canada. *Applied Geochemistry* 16, 245-270.
- Cloqueta, C., Carignan, J., Libourel, G., 2006. Atmospheric pollutant dispersion around an urban area using trace metal concentrations and Pb isotopic compositions in epiphytic lichens. *Atmospheric Environment* 40, 574-587.
- Conti, M.E., Cecchetti, G., 2001. Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment - a review. *Environmental Pollution* 114, 471-492.
- Coxson, D., Stevenson, S., Campbell, J., 2003. Short-term impacts of partial cutting on lichen retention and canopy microclimate in an Engelmann spruce – subalpine fir forest in northcentral British Columbia. *Canadian Journal of Forest Research* 33, 830–841.
- Desjardins, M.J., Telmera, K., Beauchamp, S., 2004. Apportioning atmospheric pollution to Canadian and American sources in Kejimkujik National Park, Nova Scotia, using Pb isotopes in precipitation. *Atmospheric Environment* 38, 6875-6881.
- Doucet, F.J., Carignan, J., 2001. Atmospheric Pb isotopic composition and trace metal concentration as revealed by epiphytic lichens: an investigation related to two altitudinal sections in Eastern France. *Atmospheric Environment* 35, 3681-3690.
- Garty, J., 2001. Biomonitoring Atmospheric Heavy Metals with Lichens: Theory and Application. *Critical Reviews in Plant Sciences* 20, 309-371.

Kettles, I.M., 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, 99-110.

Kozlov, M.V., Haukioja, E., Bakhtiarov, A.V., Stroganov, D.N., Zimina, S.N., 2000. Root versus canopy uptake of heavy metals by birch in an industrially polluted area: contrasting behaviour of nickel and copper. *Environmental Pollution* 107, 413-420.

Leblanc, F., Robitaille, G., Rao, D.N., 1976. Biological response of lichens and bryophytes to environmental pollution in the Murdochville copper mine area, Québec. *Journal of the Hattori Botanical Laboratory* 38, 405-433.

Loppi, S., Chiti, F., Corsini, A., Bernardi, L., 1994. Lichen biomonitoring of trace metals in the Pistoia area (central northern Italy). *Environmental Monitoring and Assessment* 29, 17.

Loppi, S., Frati, L., Paoli, L., Bigagli, V., Rossetti, C., Bruscoli, C., Corsini, A., 2004. Biodiversity of epiphytic lichens and heavy metal contents of *Flavoparmelia caperata* thalli as indicators of temporal variations of air pollution in the town of Montecatini Terme (central Italy). *Science of the Total Environment* 29, 113-122.

Mukai, H., Tanaka, A., Fijii, T., Nakao, M., 1994. Lead isotope ratios of airborne particulate matter as tracers of long-range transport of air pollutants around Japan. *Journal of Geophysical Research* 99, 3717-3726.

Munoz, P.N., Garbe-Schonberg, C.D., Salamanca, M.A., 2004. Tracing the anthropogenic lead sources in coastal sediments of SE-pacific (36 degrees Lat. S) using stable lead isotopes. *Marine Pollution Bulletin* 48, 688-697.

Nash, T.H., 1996. *Lichen Biology*, Cambridge University Press, Cambridge, UK.

Newhook, R., Hirtle, H., Byrne, K., Meek, M.E., 2003. Release from copper smelters and refineries and zinc plants in Canada: human health exposure and risk characterization. *The Science of the Total Environment* 301, 23-41.

Nieminan, T.M., Derome, J., Helmisaaria, H.-S., 1999. Interactions between precipitation and Scots pine canopies along a heavy-metal pollution gradient. *Environmental Pollution* 106, 129-137.

- Palomäki, V., Tynnyriinen, S., Holopainen, T., 1992. Lichen transplantation in monitoring fluoride and sulfur deposition in the surroundings of a fertilizer plant and a strip mine at Siilinjärvi. *Annales Botanici Fennici* 29, 25-34.
- Pandey, V., Upreti, D.K., Pathak, R., 2002. Heavy Metal Accumulation in Lichens from the Hetauda Industrial Area Narayani Zone Makwanpur District, Nepal. *Environmental Monitoring and Assessment* 73, 221-228.
- Purvis, O.W., Chimonides, P.J., Jones, G.C., Mikhailova, I.N., Spiro, B., Weiss, D.J., Williamson, B.J., 2004. Lichen biomonitoring near Karabash Smelter Town, Ural Mountains, Russia, one of the most polluted areas in the world. *Proceedings of the Royal Society of London* 271, 221–226.
- Rusu A.-M., Jones, G.C., Chimonides, P.D.J., Purvis, O.W., 2006. Biomonitoring using the lichen Hypogymnia physodes and bark samples near Zlatna, Romania immediately following closure of a copper ore-processing plant. *Environmental Pollution*, 143, 81-88.
- SAS Institute Inc, 2003. SAS software. Version 9.1. SAS Institute Inc., Cary, North Carolina.
- Sangster, D.F., Outridge, P.M., Davis, W.J., 2000. Stable lead isotope characteristics of lead ore deposits of environmental significance. *Environmental Reviews* 8, 115-147.
- Schrijver, K., Zartman, R.E., Williams-Jones, A.E., 1994. Lead and Barium Sources in Cambrian Siliciclastics and Sediment Provenance of a Sector of the Taconic Orogen, Quebec - a Mixing Scenario Based on Pb-Isotopic Evidence. *Applied Geochemistry* 9, 455-476.
- Wolterbeek, H.T., Bode, P., Verburg, T.G., 1996. Assessing the quality of biomonitoring via signal-to-noise ratio analysis. *Science of the Total Environment* 180, 107-116.

Figure legends

Fig. 1. Study area and sites sampled. Coordinates are in UTM NAD83 zone 20.

Fig. 2. Lead isotope ratio diagram $206\text{Pb} / 207\text{Pb}$ for galena, rock, and lichens of Gaspésie Peninsula. Galena and rock ratios are from Schrijver et al. 1994. Lichens are from 76 sites sampled. Ore is the Murdochville ore sampled.

Fig. 3. Plot of $206\text{Pb}/207\text{Pb}$ ratio versus the distance from smelter.

Tables

Table 1. Concentration of metals and Pb isotopic composition in lichens sampled on 76 sites of the Gaspésie Peninsula. All concentrations are in mg/kg (ppm).

Metal	Mean	SD	Min	Max	Skewness
As	1.346	0.878	0.01	3.538	0.48
Cd	0.271	0.179	0.011	1.111	1.69
Cu	5.489	4.954	0.883	23.254	1.84
Pb	15.166	9.308	3.656	49.585	1.31
Ba	16.509	15.623	3.56	112.345	3.62
Na	73.183	45.168	10.516	246.458	1.4
S	584.458	132.253	333.944	962.39	0.48
$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	1.170	0.005	1.159	1.191	0.901
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	18.221	0.143	17.955	18.708	0.696
$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2.081	0.01	2.05	2.101	0.682

Table 2. Concentration ratios. Ratios are the mean concentrations on sites located within 20 km distance of the Murdochville smelter ($n = 39$) divided by the mean concentrations on sites located at 50 km distance or higher ($n = 5$).

Element	As	Cd	Cu	Pb	Ba	Na	S	REE
Ratio	5.86	1.74	1.71	1.96	0.37	0.56	0.9	1.07

Table 3. Relationships between metal concentrations and the set of explanatory variables. Results are from loglinear regressions. AIC is the Akaike Information Criterion, R^2 is the Spearman correlation coefficient between the observed and predicted values generated by the cross-validation procedure.

	Model selected	AIC	R^2	P
As	D	-159.30	0.17	***
Cd	D Z W W2	-1005.31	0.27	****
Cu	D Z E W2	-378.72	0.38	****
Pb	D Z E W2	-1250.58	0.44	****
Ba	Z E W	-530.52	0.25	****
S	D W W2	-13257	0.0049	0.5
Na	D Z	-1410.1	0.22	****

n = 76; * P < 0.05; ** P < 0.01; *** P < 0.001; **** P < 0.0001.

D = distance from smelter, Z = elevation, E = slope exposition to the smelter flux, W = wind intensity (speed*frequency), W2 = W divided by the distance from smelter.

Table 4. Relationships between metal concentrations and the set of explanatory variables: parameters estimated. Results are from loglinear regression. The slope, standard error, and P-values for the model-averaged estimates were calculated using iterative procedure. The slope and standard error values are multiplied by 1000.

	D	Z	E	W	W2
As	-33.1 ± 8.5; ****	-	-	-	-
Cd	-11.9 ± 5.4; *	-1.7 ± 0.5; ***	-	-2.8 ± 1.1; *	1449.7 ± 311; ****
Cu	-13.2 ± 6.1; *	-0.8 ± 0.5; *	-2.6 ± 1.2; *	-	2509.9 ± 276.3; ****
Pb	-17.6 ± 4.6; ****	-1.1 ± 0.4; **	-1.8 ± 0.9; *	-	1541.3 ± 233.2; ****
Ba	-	-2.3 ± 0.6; ***	-3.3 ± 1.4; *	83 ± 24.3; ***	-
S	12 ± 4.8; *	-	-	-52.4 ± 21.3; *	548.1 ± 309.3; 0.08
Na	9.3 ± 4.3; *	-1.3 ± 0.5; **	-	-	-

n = 76; * P < 0.05; ** P < 0.01; *** P < 0.001; **** P < 0.0001.

D = distance from smelter, Z = elevation, E = slope exposition to the smelter flux, W = wind intensity (speed*frequency), W2 = W divided by the distance from smelter.

Figure 1.

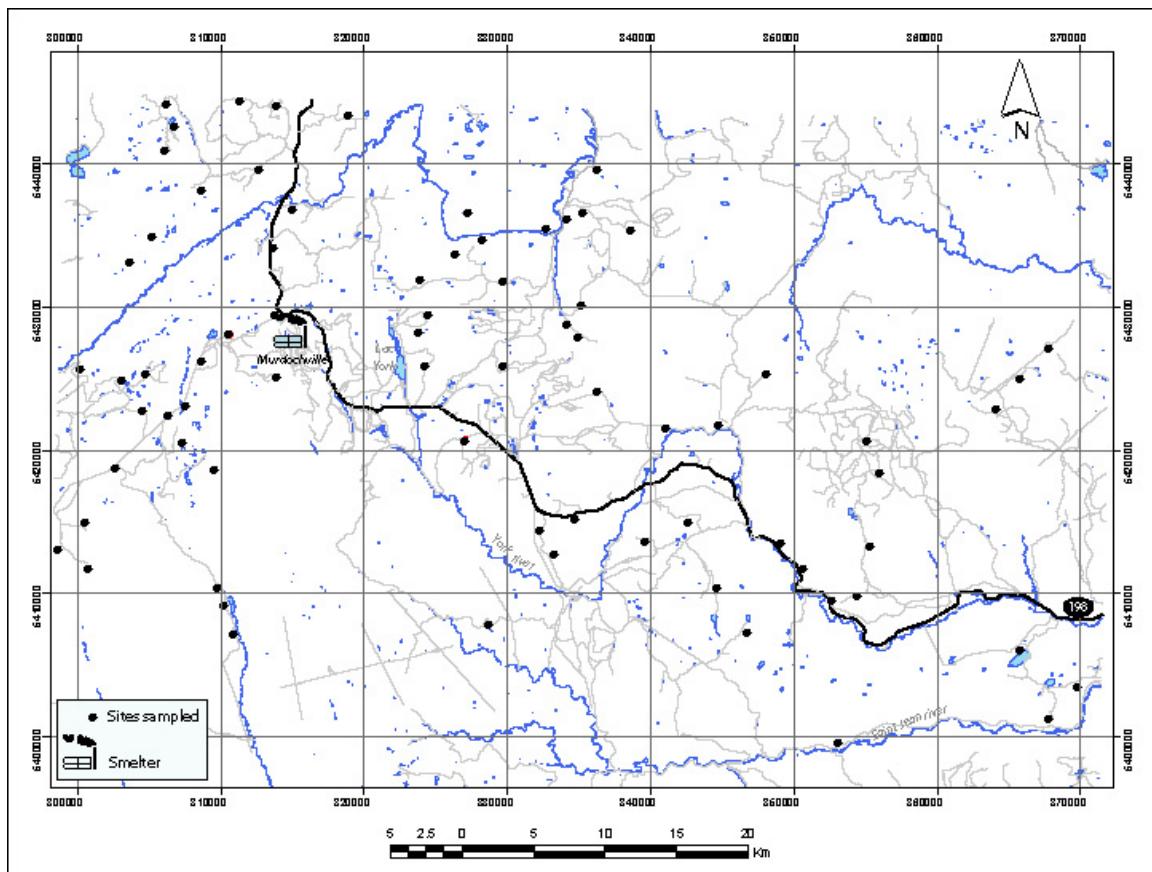


Figure 2.

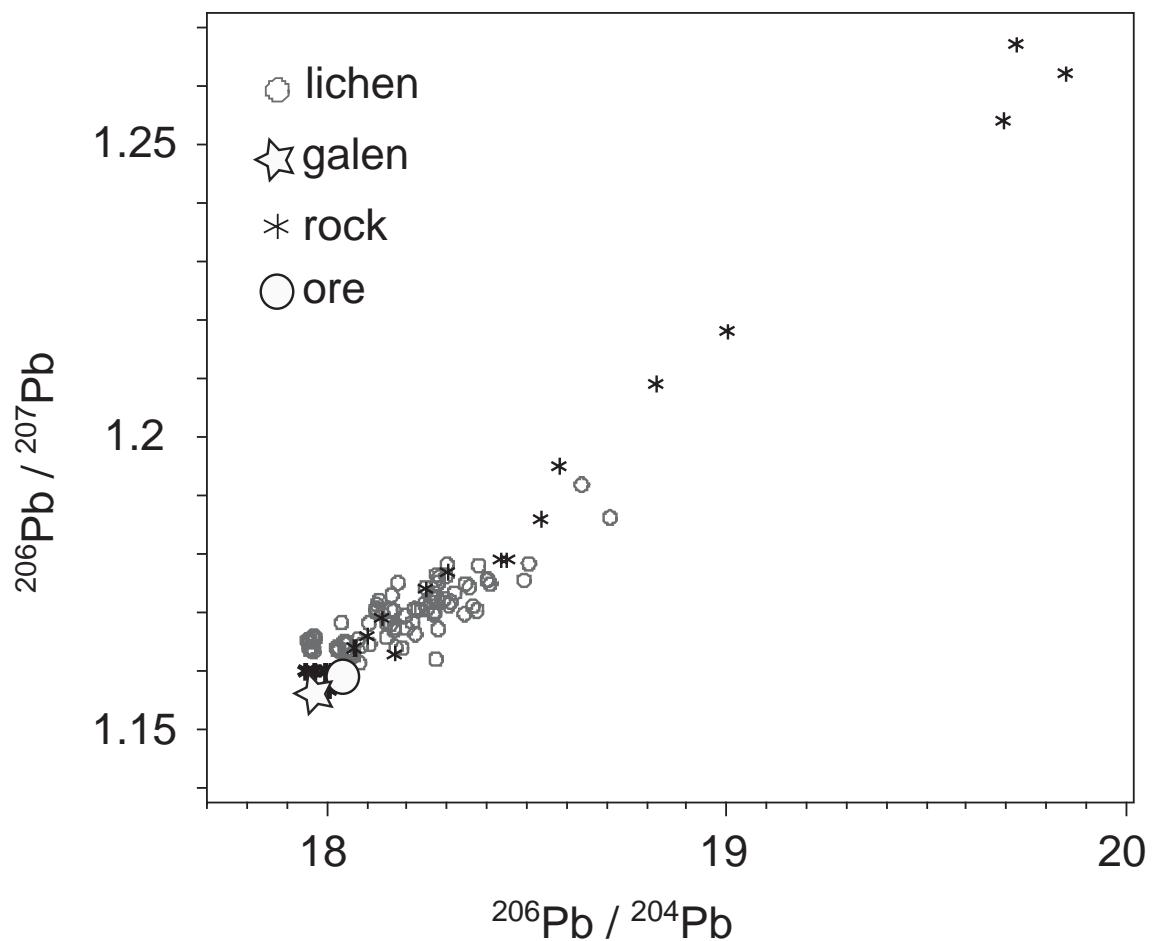
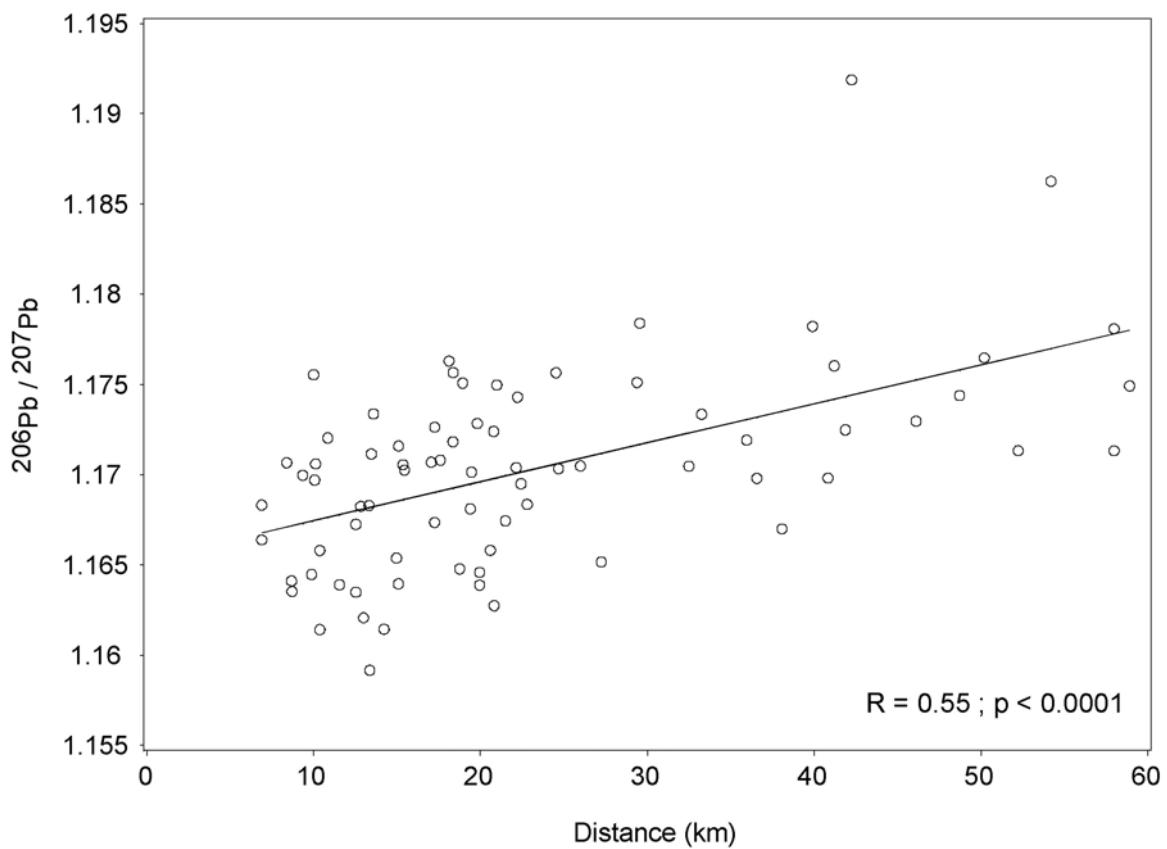


Figure 3.



Annexe III

Modelling lead accumulation in the Gaspé Peninsula forest soils (Québec, Canada)

Modelling lead accumulation in the Gaspé Peninsula forest soils (Québec, Canada)

Aznar, J.-C., Richer-Laflèche, M., Cluis, D., Bordeleau, M.

Institut national de la recherche scientifique, 490, rue de la Couronne, Québec (QC) G1K
9A9 Canada. michelle_bordeleau@ete.inrs.ca

Corresponding author: Jean-Christophe Aznar

Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau, Terre & Environnement

490 de la Couronne, Québec (Qc), G1K 9A9 CANADA

Tel: 1 (418) 654 2608, Fax: 1 (418) 654-2600

E-mail: jean-christophe_aznar@ete.inrs.ca

Capsule

Anthropogenic stocks of lead around a smelter were calculated using detrending process and geostatistical estimation.

Abstract

To quantify the contamination of the forest ecosystems by past smelting activities, humus were sampled over the Gaspé Peninsula, Québec, Canada. Background concentrations were estimated to be at 7, 3, 56, 1327, 51 and 104 mg/Kg respectively for As, Cd, Cu, Mn, Pb and Zn whereas, at distances of less than 10 km from smelter, mean concentrations for the same elements were 155, 17, 364, 498 and 999 mg/Kg respectively. Concentrations decreased exponentially with increasing distance from the smelter. Wind introduced anisotropic diffusion patterns and higher Pb concentrations on sites located at high elevations. The total amount of anthropogenic Pb was estimated to 1855 tons within a 30 km distance from the smelter. These values corresponded to a mean accumulation of 0.66 g/m² and reached a maximum value of 15.28 g/m² at 2 km from the smelter. Our results do not support the hypothesis of a long-term Pb immobilization in humus. A complete understanding of the soil contaminant dynamic is needed to assess the contamination risk, particularly on a 23 km² area located around the town of Murdochville where the Pb concentrations exceed 1000 mg/Kg.

Keywords

Heavy metal, air pollution, soil contamination

1. Introduction

Volcanic activity, forest fires, geological materials, and biological processes lead to a natural occurrence of trace elements but human activities increase dramatically the presence of metals in ecosystems (Nriagu, 1994; Nriagu and Pacyna, 1988; Ayräs and Kashulina, 2000; Renberg et al., 2000). Metal production, coal burning and use of leaded petroleum (fuels) provide the major contribution (e.g. Bindler et al., 2002). As a consequence of atmospheric fallout, soils are variably contaminated and metals accumulated in forest soils (Rasmussen, 1998; Reimann and De Caritat, 2000; Brannval et al., 2001). Metal ore mining and metallurgy have strong adverse effects on ecosystems (Dudka and Adriano, 1997). Soils properties may be modified and cations could be leached in response to acidifying processes (Blaser et al., 1999). Trees may be damaged directly by foliar injuries or by soil chemistry modifications (Freedman and Hutchinson, 1980; Klumpp et al., 2002). At relatively high concentrations, metals may reach phytotoxic levels and inhibit tree growth (Cook and Innes, 1989; Aznar et al. 2007).

Microbial and other forest living communities, like lichens, vegetation, birds and mammals are adversely affected by exposition to high metal concentrations (Leblanc et al., 1976; Salemaa et al., 2001; Eeva et al., 2003; Vucetich et al., 2001; Eeva et al., 2005; Tobor-Kaplon, 2006). Exposure to heavy metals has been linked to serious threats to human health. Metal exposure results in higher blood metal abundances (Hertzman, 1991; Gagne, 1994; Potula and Kaye, 2006) and increase deaths by lung cancer, chronic respiratory diseases, and diseases of the digestive system (Cordier et al., 1983; Neri et al., 1983; Binks et al., 2005; Lundstrom et al., 2006).

Heavy metal ions are usually strongly bounded to the organic upper soil layers (Chow, 1970; Reiners et al., 1975; Smith and Siccama, 1981; Friedland et al., 1984; Lindberg and

Turner, 1988; Weathers et al., 2000). Humus (L and FH horizons) accumulates Pb during time period ranging from decades to centuries (Johnson et al., 1982). Metals could be trapped today but changes in soil properties could occur, and might affect the sorption capacity of heavy metals. Boreal forest soils, poorly buffered with low pH, are particularly sensible to such potential leaching. Determining the past, present, and future levels of metals in soils is consequently a major concern of land manager (Bindler et al., 1999; Johnson et al., 2003).

In this study, we used the distribution of heavy metals in forest floor humus as indicators of time integrated spatial contamination patterns (Suchara and Sucharova, 2002). Our objectives were: (i) evaluate the pre-industrial metal concentrations in organic soils layers, (ii) estimate the pollution pattern surrounding the Murdochville smelter, and (iii) produce a quantitative estimation of the anthropogenic lead content in humus.

2. Material and methods

2.1. Study area

The study area ($48^{\circ}54'N$, $65^{\circ}19'W$) encompasses the York River Valley area of the Gaspé Peninsula (southern Québec) and more precisely the Murdochville mining area (Figure 1). The bedrock of the Gaspé Peninsula is Paléozoïc. During the four Quaternary periods of glaciation, the glaciers melted vast amounts of debris. Supracrustal rocks are covered by glacial tills, saprolites and sandy loam soils classified as a Ferro-Humic Podzols according to The Canadian System of Soil Classification. In the vicinity of the Murdochville copper mines, the Devonian rocks are intruded by monzonites. Interactions of these plutonic rocks with the sedimentary rocks produced porphyritic and skarn ore copper deposits. The prevailing wind direction is oriented northwest along a southeast

axis with the stronger component to the southeast. This pattern is stable between years and within one year (Figure 2). The forest area is dominated by black spruce (*Picea mariana* Mill. B.S.P.) stands, intermixed with balsam fir (*Abies balsamea* L. Mill), white birch (*Betula papyrifera* Marsh), white spruce (*Picea glauca* (Moench) Voss), red maple (*Acer rubrum* L.), and trembling aspen (*Populus tremuloides* Michx).

Noranda's Gaspé Copper smelter was located in the upper part of the York Valley. Smelting activities had been carried out for nearly 50 years (1955 – 2001) using copper ores (chalcopyrite) extracted from the Gaspé Copper mines and concentrates imported from South America essentially. Copper anode production increased during the 1988–1998 period (65 800, 68 000, 102 700 tons in 1988, 1995 and 1998 respectively) but successive industrial installations like electrostatic filters reduced point source and fugitive emissions (Falconbridge Limited and Noranda Inc. data, Canadian Environmental Protection Act, 1999). Concentrations of arsenic (As), cadmium (Cd), and lead in ambient air reached respectively 0.028, 0.001, 0.197 µg/m³ in 1997 at 1.5 km from the smelter (Newhook et al., 2003). Published studies reported that the city and forest ecosystems were locally highly contaminated by the smelter (Leblanc et al., 1976; Newhook et al., 2003).

2.2. Sampling

Potential sampling sites were selected according to similar characteristics: (i) old-growth black spruce stands with a minimal 5 ha size, (ii) glacial tills and sandy loam soils, (iii) slopes below 35%, and (iv) well drained soils. Stands located at distances ranging from 0–100 m of secondary roads or 0–200 m from main roads were eliminated to avoid contamination. We verified that timber harvesting or natural perturbations such as fires did not affect the remnant stands. Then, 102 sampling sites ranging between 1000 and 8

m of elevation, were randomly selected on an area of 75 x 50 km. Adjacent sites were located 2 km apart. Site selection process was realized using ecoforestry database and recent aerial photographs. All spatial calculations were carried out using Arcview 3.2 (ESRI, 1999).

The litter layer (L) and humus layer (FH) were sampled on sites in September 2002-2003 using uncontaminated plastic spoon and sealed plastic bags. The L layer consists of loose debris of small diameter dead twigs, grass, recently fallen needles and leaves that is little altered by decomposition. The FH layer consists partly and (or) largely of decomposed, amorphous organic matter (e.g., Pritchett and Fisher, 1987). On a random sub-sample of 42 sites, we cutted the forest floor blocks at a specified size using a 30 cm diameter corer, to calculate the mean bulk density of organic layers.

2.3. Sample preparation and laboratory analyses

Samples were oven dried at 45 oC for 7 days to a constant weight and grounded in a Wiley mill to pass a 2 mm screen. Oversize materials and very hard fragments (big sticks, roots, and rocks) were manually removed. Remaining samples were pulverized in a porcelain mortar, homogenized, and lyophilized. A 0.2 g aliquot was transferred in teflon bombs with ultrapure nitric and fluorhydric acids (5 ml and 1 µl respectively). Digestions were carried out 3 hours in a high pressure autoclave (1200 psi) up to a temperature of 110 °C. Concentrations of As, Cd, copper (Cu), sodium (Na), lead (Pb), sulphur (S) as well as aluminium (Al), iron (Fe), magnesium (Mg), sodium (Na), potassium (K), manganese (Mn), calcium (Ca), titanium (Ti) and chromium (Cr) were determined simultaneously by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES, Varian VISTA AX) at the INRS laboratory (Québec, Canada). Two NIST standards (Pine Needles and Apples Leaves) and a humus standard from the MRNFPQ were used for

quality control. A humus composite sample was included in every batch of 10 samples.

For all metals, precision (RSD) was better than 4%, for both within- and between-run (day-to-day) analyses. Concentrations were higher than the detection limits for all elements. Analytical blanks were lower than the detection limits.

Lead isotopic compositions were determined by inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP–QMS, Thermo X series) measurements with scan times of 10 msec for each mass. Pb isotopic compositions were determined using thallium added as an internal isotopic standard to correct for instrumental isotopic mass fractionation (Ketterer et al., 1991). Since ^{204}Hg may interfere on ^{204}Pb during ICP-MS analyses, $^{204}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$ ratio was monitored and ^{204}Hg intensities were subtracted from ^{204}Pb intensities (May and Wiedmeyer, 1999). The precision (RSD) of the Pb ratios measurements was determined from 18 replicates of the NIST 981 standard. Reported values were 0.3 %, 0.5 % and 0.8 % for $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ respectively.

Copper ore samples were digested in PARR high pressure bombs using a mixture of tri-distilled HNO_3 - HCl - HF and HClO_4 acids. Pb-isotopes measurements were performed by ICP-QMS. The precision (RSD) of the Pb ratio measurements as determined for 10 repeats of the NIST 981 was 0.2 %, 0.3 % and 0.26 % for $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ respectively.

2.4. Element selection and distance threshold

Principal Component Analyses (PCA) were performed to determine the variability pattern of the entire element matrix. Elements which exhibited concentration patterns related to the distance from the Murdochville smelter were retained for the regional accumulation level estimation. Reduced major axis (RMA) regressions (PROC NLP; SAS, 1999) on log-transformed data were performed between the concentrations observed in the L and

FH horizons. Stable elements on the profile were those with a slope close to 1. Concentrations were modeled on the distance from smelter with local regressions (PROC LOESS). The presence of trend was tested with an autoregressive integrated moving average modeling process (ARIMA) using the Phillips-Perron unit root test. Observations located within a variable distance from the smelter were progressively removed to determine the threshold distance of contamination.

2.5 Trend Surface Analysis

We used geostatistics to describe the spatial variability of the Pb concentrations (e.g. Goovaerts, 1997; Chilès and Delfiner, 1999). Geostatistical interpolation assumes first and second order stationarity of data. Point source emission patterns do violate these assumptions: mean and variance vary with the distance from smelter. In a first step, the data were detrended using a linear combination of landscape variables. Slope, smelter exposition and elevation were derived from a 20m resolution Digital Elevation Model (DEM). Smelter exposition was calculated as the angle difference between the slope and the smelter directions (D). The wind intensity (W; frequency x speed) provided by the meteorological station of Murdochville and the distance from smelter were calculated for each sites. Ordinary least square regressions (PROC REG) were performed on log transformed metal concentrations including as covariates the landscape variables. We included a second order interaction in models defined as: $W_2 = W / D$. There were no sign of multicollinearity ($R^2 < 0.6$ in all pairwise comparisons among variables). Schwarz Information Criterion (SIC) was used to select models. The Akaike Information Criterion (AIC) assumes that true models are high-dimensional, requiring many explanatory variables, and may tend to select too many covariates. SIC is more conservative and assumes that true models are low-dimensional and consequently tend to select a lower

number of explanatory variables (Buckland et al., 1997). In the present study, we randomly selected 1000 times 70% of the observations, retained the best model with the minimum SIC and calculated on the whole iterations the frequency of each selected models (the robustness of model, Rob). Robustness allowed us to verify that the final model was not related to any particular sub-sample of observations. Concentrations predicted by the trend model were removed from the observed ones, and residuals concentrations were used for subsequent analyses.

2.6. Geostatistical Data Analysis

Experimental variograms were computed using the Variogram procedure in SAS (PROC VARIOGRAM). Theoretical variograms were adjusted on sample variograms with non-linear regression procedures (PROC NLIN). Kriging procedure was performed in SAS (PROC KRIG2D). A cross-validation procedure was used to estimate the geostatistical model accuracy. A missing observation was predicted with the 101 remaining observations and we calculated the Spearman correlation between observed and predicted values. Kriging interpolation of Pb concentrations and humus were calculated at a resolution of 100 x 100 m.

2.7. Pb content

We defined the “highly contaminated area” as the area where predicted concentrations were higher than the Quebec governmental C criteria (Act to amend the Environment Quality Act and other legislative amendments with regard to land protection and rehabilitation, bill 72, 2003). This quality criterion expresses the maximum concentration of a metal in a soil admissible for recreative purposes.

Organic soil layer density (ρ) was calculated on a random sub-sample of 42 sites. Stocks of Pb (Q_i) were calculated within a 30 km distance from smelter, for each 100 x 100 m

cells i as: $Q_i = \rho \times h_i \times (C_i - C_b)$, where h_i is the depth of the organic soil layer, C_i the Pb concentration in each cells. ρ and C_b are 2 constants: the organic layer density and the background Pb concentrations defined as the mean metal concentrations observed at distances larger than 40 km from the smelter. The total amount of Pb (Q_t) was calculated by integrating the stocks over the studied area (Saby et al., 2006) as: $Q_t = \sum Q_i$. We exclude the first 2 km circle area without forest. We hypothesized that the stack height limited airborne fallout within a short distance from the smelter (Goodarzi et al., 2002). Q_t was divided by 50 years (smelting activity period) to calculate an annual mean accumulation.

2.8. Confidence interval of estimation

Standard errors were used to calculate the 95% confidence interval limits for each variables and constants. The upper bound for the Pb stock in each cells was: $Q_{upi} = \rho_{up} \times h_{up} \times (C_{upi} - C_{up0})$, where ρ_{up} , h_{up} , C_{upi} , and C_{up0} are the upper bounds for ρ , h_i , C_i , and C_0 respectively. The upper bound for Q_t was the sum of Q_{upi} . Lower bound for Q_t was calculated in the same way. Both standard errors provided by the regression and kriging processes were integrated in the upper and lower bounds of Pb concentrations.

3. Results

3.1. Element ordination

PCA ordination highlighted that As, Cd, Cu, Pb, and Zn displayed a similar pattern of variability. The two first principal components which explained 78% of the variance, separated the five metals from other elements (Figure 3). Those heavy metals are usually associated to smelter contamination in literature (e.g. McMartin et al., 2002).

3.2. Descriptive statistics

Quality statistics showed that metal residual standard deviation (RSD) was close to 1 with low detection limits except for Mn (Table 1). The maximum concentration values encountered for As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, and S exceeded the Québec governmental C criteria. Values for this criteria have been fixed to 50, 20, 800, 500, 2200, 500, 1000, 1500, and 2000 mg/Kg for As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, and S respectively. Except for Mn, the 90th percentile values did not show this pattern suggesting that only a low number of samples exceeded the criteria. Concentrations reported for 5 distance classes confirm this hypothesis (Table 2). The first class (0-10 km) mean concentrations were lower than the criteria values except for As and S. However, high standard errors suggested a high dispersion of concentrations within this area.

3.3. Relation between L and FH horizons

Metal concentrations were higher in the FH horizon, as showed by the slope values of the RMA regression, excepted for As (Table 3). This suggests an accumulation in this layer. Pb and Cu concentrations in FH horizon samples were close to those measured in litters. For Pb, the slope value (1.09) suggested that L and FH have the same concentration.

3.4 Distance from smelter

Metal concentrations were highly influenced by the distance from the Murdochville smelter (Table 2). Concentrations decreased exponentially within 30 km from the smelter and reached a sill far away suggesting that only the area surrounding the smelter could be affected by critical heavy metal accumulation.

However, distance from smelter was unable to explain the observed concentration pattern alone. Additional factors seemed to influence considerably the site responses in the vicinity of the smelter. Variability was higher at lower distances. Pb exhibited the most

relevant pattern of variability with standard error lower than the mean values. At distances up to 30 km, concentrations reached stable background values with low variability. According to the ARIMA process, threshold distance for As, Cd, Cu, Mn, Pb and Zn concentrations were estimated to 36, 30, 44, 15, 32 and 35 km respectively. At these distances from smelter, the presence of trend was rejected with P-values < 0.001. The mean concentrations values observed on sites located farther than 40 km from the smelter were estimated at 7, 3, 56, 1327, 51, and 106 mg/Kg for As, Cd, Cu, Mn, Pb and Zn. These background concentrations were close to those reported in other studies (Ledin et al., 1989; Kettles and Bonham-Carter, 2002; McMartin et al., 2002). At less than 10 km from the smelter, concentrations for the same elements were 155, 17, 364, 1758, 498 and 999 mg/Kg corresponding to enrichment factor of 22, 5.6, 6.5, 1.3, 9.7 and 9.4 respectively. Ca, K, Mg, and P showed distinct patterns. Concentrations of these lithogenic elements increased for sites located in the second and the fifth distance class (10-20 and >40 km). However, the high variability associated to the mean values highlighted that within each distance class, samples presented contrasted levels of concentrations.

Within metals, Pb showed a set of characteristics that allowed a landscape level modelling. Pb was stable on the organic profile, presenting a pattern related to the distance from smelter with error terms lower than the means values.

3.5 Pb isotopic ratios

Our results reported average $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios of 1.159 and 18.036 for copper sulfides from the skarn deposits located in Murdochville. In overall, mean isotope values were distributed on a line between two end-member poles. Sites with low $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios were those located near the smelter (Figure 4). At

distance between 0 and 10 km from the smelter, isotopic ratios values were close to the isotopic Pb composition for Murdochville ore material. Ratios increase with the distance from the smelter to nearly constant values up to 30 km. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios were close to 1.19 and 19 at this distance range and reflected the regional ratio values. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios negatively related to the Pb concentrations (Figure 5).

3.6 Trend surface analyses for Pb

Detrending model was applied to Pb concentrations (Table 4). The best model selected with the SIC included the distance from smelter and the wind intensity pattern. The spatial distribution pattern of Pb in O-horizon samples formed a circular map pattern. This distribution was centered on the smelter and skewed by the predominant wind direction. The slope associated with the smelter distance was negative whereas the slope related to the wind intensity was positive. Concentrations of Pb also increased with elevation (Table 4).

3.7. Variogram modeling and kriging

Sites were scattered evenly around the prediction area and there was not any large areas lacking measurements. The part of Pb concentrations explained by the trend model was removed and the residual part was modelled by experimental and theoretical variograms. Any obvious surface trends or anisotropic patterns were removed for Pb with the detrending procedure and we computed omnidirectional regular variogram. Semivariance was calculated as a function of point pair distances (h) according to the equation:

$$2\gamma(h) = (1 / N(h)) * \sum (Z_i - Z_j)^2$$

where Z_i and Z_j are the concentrations measured at locations i and j and $N(h)$ is the number of pairs (i,j).

We retained a number of lags corresponding to a maximum pairwise distance of 20 km. Pairs of points were independent far away and added noise to experimental semivariograms only. The first lag class contained a minimum of 35 pairs of points which was reasonable to compute an experimental semivariograms. The theoretical variogram that produces a better fit (with the lowest value of AIC) was an exponential model with a nugget effect (Figure 6):

$\gamma(h) = c_0 + c_1 * (1 - \exp(-h/a_1))$, where $c_0 = 1200$ (g/kg)², $c_1 = 2350$ (g/kg)², and $a_1 = 5700$ m for Pb, and $c_0 = 4.7$ cm², $c_1 = 10.5$ cm², and $a_1 = 4000$ m for the organic soil thickness.

The nugget effect suggested that non explained microlevel variability remained but was low. Ordinary kriging interpolation was performed. Local kriging was preferred to preserve the true local spatial variability. We used only data points within a 10 km radius of each grid point. Cross-validation procedures indicated that kriging provided a good estimate of the Pb concentrations and organic soil thickness (Figure 7; Table 5).

3.8. Concentration pattern and accumulation

Pb concentrations exhibited a diffusion pattern centered on the smelter and related to the NE-SW dominant wind direction (Figure 8). The average bulk density of dry humus was 0.11 ± 0.03 g/cm³. The mean Pb accumulation was evaluated to 0.66 ± 1.51 g/m² and reached a maximum value of 15.28 g/m² at 2 km from the smelter. These values were in the same range of magnitude than other contaminated sites by smelters (Coughtrey et al., 1979; Riekkinen and Jaakkola, 2001). For comparison, during the last 127 years, the soils of the Lake Clair watershed (40 km from Québec city) have received between 1.24 and 1.8 g/m² of Pb from anthropogenic sources (Ndzungou et al., 2006). Anthropogenic Pb

accumulation was evaluated to 1855 ± 2288 tons. On a 50-year period, this value corresponded to a mean annual accumulation of 37.1 tons.

4. Discussion

4.1. Pb origin

Lead isotopic ratio pattern strongly argue for an anthropogenic origin to the Pb enrichment. High Pb concentrations were closely associated with low $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios for FH horizon samples located near the smelter. At the opposite, when distance from smelter increased $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios for FH horizon samples tended to reach values typical of local lithogenic signature. Chilean copper concentrates were also mixed with local ores but according to similar isotopic ratios, addition of these imported concentrates should not corrupt the isotopic bulk signal (Munoz et al., 2004).

The difference observed could provide of the background Pb content value used (51 mg/Kg) but according to our results, the Pb background concentration is generally estimated to be 50 mg/Kg in Québec soils (Evans et al., 2005).

4.2. Contamination level

The Pb background concentration is generally estimated to be 50 mg/Kg in Québec soils (Evans et al., 2005). This corresponded to the value of 51 mg/Kg reported in this study. The Pb atmospheric released by Falconbridge Limited Sudbury (Ontario) smelter was estimated to 11.9 tons in 1997. Noranda Inc. reported that Pb annual emissions reached 14 and 17 tons in 1998 and 1995 respectively for the Mines Gaspé Smelter (Falconbridge Limited and Noranda Inc. data, Canadian Environmental Protection Act, 1999). We report in this study a higher mean annual accumulation of 37.1 tons for the 50-year

period. Trend in suspended particulate matter registered by a control monitoring station located at Murdochville showed that atmospheric emissions were reduced in early 90's (Environment Canada, 1997). Consequently, the Pb releases could be higher than the 14 tons/year reported by Noranda Inc. in 1998. We hypothesized that our mean annual release value was higher because humus accumulated Pb and recorded averaged signals. Over 1000 mg/Kg, Pb in soils is considered to be toxic for ecosystems as well as for humans (Act to amend the Environment Quality Act and other legislative amendments with regard to land protection and rehabilitation, bill 72, 2003). Pb concentrations in humus exceeded this critical value on a 23 km² surface, at 6 km distance from the smelter. This surface is comparable to those calculated for other studies (e.g. Winterhalder, 1996).

We excluded a 2 km circle centered on the Murdochville smelter for the soil Pb content calculation. Omitting this area could reduce the total amount of Pb estimated. On the one hand, smelter stack height is designed to elevate the emissions above the adjacent city and to facilitate wind dispersion. On the other hand, secondary sources like dust could also represent a non-negligible contribution of lead and other toxic metals deposited within a short distance from the smelter (Goodarzi et al., 2002; Wang et al., 2003). Consequently, this study could provide a framework prior to a decontamination process but a more intensive soil sampling in areas surrounding the smelter is needed to assess the local pattern of contamination.

4.3. Spatial distribution pattern for lead

Our results show a clear radial pattern of Pb contamination surrounding Murdochville. Distance from source largely controls smelter-related metal concentrations in humus, with concentrations decreasing with increasing distance (Henderson et al., 2002). Wind

circulation introduced, in the studied area, an anisotropic diffusion pattern (Kettles and Bonham-Carter, 2002; Goodarzi et al., 2003). The deposition of heavy metals is likely to occur downwind from the smelter site. Deposition rates should increase with wind speed (van Alphen, 1999). However, a non-negligible fraction of smelter Pb emission could not be trapped in the humus (located in the vicinity of the smelter) but could be transported far away (Kettles and Bonham-Carter, 2002; McMarn et al., 2002).

As shown in this study, with decreasing humus Pb concentrations, radial distribution pattern becomes less clear. At less than 150 mg/Kg, isolines of equal concentration are chaotic. Dry deposition of fine aerosols is highly spatially variable particularly across heterogeneous landscapes such as mountain regions (Lovett, 1994) and variability is more visible at lower concentrations. Concentrations of Pb in the York Valley increased with elevation as documented in other studies (e.g. Yanai et al., 2004) but other landscape variables were not retained in our model. The present study was designed to report a global pattern of contamination at a regional level. At fine level and for lower concentrations vegetation type, elevation, topographic exposure, slope and aspect could influence the global pattern (Weathers et al., 2000). Furthermore, Pb desorption could also be influenced by these landscape factors.

4.4. Pb dynamic

Pb concentrations in L and FH horizons were similar suggesting that Pb is relatively immobile in organic soils, and accumulate as deposition continues over many years. However, calculated mean annual accumulation was close to the Pb emissions reported for 1998 and 1995. Knowing that Pb emissions were higher in the past and reached 183 tons in 1988 (Falconbridge Limited and Noranda Inc. data, Canadian Environmental Protection Act, 1999), observed Pb contents in the samples soils reflect more the recent

emissions history that the whole smelter activity period. This result does not support the hypothesis of long-term Pb accumulation in forest organic layers (Chow, 1970; Reiners et al., 1975; Smith and Siccama, 1981; Friedland et al., 1984; Lindberg and Turner, 1988; Weathers et al., 2000). Pb could be transported far away on long range distance or incorporated by living plants (Rasmussen, 1998; Reimann and De Caritat, 2000) but despite its strong retention power, humus and organic soils could release a non-negligible part of Pb.

Metals could be fixed to sites that form organo metallic complexes strongly incorporated into organic matter resulting in a long-term retention (Bindler et al., 1999). However, if those sites are saturated, metals may be more easily exchangeable and bioavailable (Stevenson, 1994). Consequently, heavy metals could migrate down into deeper soil layers leading to a self-cleaning process of the surface. Conversely, accumulated Pb may move rapidly through the mineral soils and eventually contaminate groundwater resources (Garg and Totawat, 2004; Chaffin et al., 2005; Watmough et al., 2005). The metal retention depends mainly of the organic matter content but other factors like pH control the solubility and speciation of the metal complexes (Sauvé et al., 1997; Badawy et al., 2002). Smelting activities are accompanied by abundant acidic gas emissions such as SO₂ and NO_x that usually increase soil acidity (Dudka et al., 1995; Dudka et Adriano, 1997; Klumpp et al., 2003). Under acidic conditions, metals could be leached more easily from the organic soil layers (Tan, 1993; Dudka, 1996; Watmough et al., 2005). Given the economic importance of halieutic resources in the York River (salmon fishing) and in the Gaspé Bay, low heavy metal fixation capacities by the forest soils could be problematic. A complete understanding of the soil contaminant dynamics is needed to assess the

contamination risk, particularly around the town of Murdochville where the Pb concentrations exceed locally 1000 mg/Kg.

Acknowledgements

We are greatly indebted to O. Ndzangou and R. Ouimet, for field work. We also thank R. Rodrigue for technical assistance and his helpful collaboration. Mr. I. Masse provided data collection on atmospheric emissions. Mr. L. Blais and Mrs. H. Paucar-Munoz contributed to discussions on analytical methods and statistical modelling process. Funding was provided by the U.S.D.A. Forest Service and the Ministère des Ressources Naturelles et de la Faune du Québec.

References

- Ayräs, M., Kashulina, G., 2000. Regional patterns of element contents in the organic horizon of podzols in the central part of the Barents region (Finland, Norway and Russia) with special reference to heavy metals (Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, V, Zn) and sulphur as indicators of airborne pollution. *Journal of Geochemical Exploration* 68, 127-144.
- Aznar, J.-C., Richer-Laflèche, M., Bégin, C., Marion, J., 2007. Mining and Smelting Activities Produce Anomalies in Tree-growth Patterns (Murdochville, Québec). *Water, Air, and Soil Pollution DOI*, 10.1007/s11270-007-9472-3 (in press).
- Badawy, S.H., Helal, M.I.D., Chaudri, A.M., Lawlor, K., McGrath, S.P., 2002. Soil solid-phase controls lead activity in soil solution. *Journal of Environmental Quality* 31, 162 - 167.

- Bindler, R., Brannval, M.-L., Renberg, I., 1999. Natural lead concentrations in pristine boreal forest soils and past pollution trends: A reference for critical load model. *Environmental Science and Technology* 33, 3362-3367.
- Bindler, R., Korsman, T., Renberg, I., Höglberg, P., 2002. Pre-Industrial Atmospheric Pollution: Was It Important for the pH of Acid-sensitive Swedish Lakes? *AMBIOS: A Journal of the Human Environment* 31, 460–465.
- Binks, K., Doll, R., Gillies, M., Holroyd, C., Jones, S.R., McGeoghegan, D., Scott, L., Wakeford, R., Walker, P., 2005. Mortality experience of male workers at a UK tin smelter. *Occupational Medicine* 55, 215-226.
- Blaser, P., Zysset, M., Zimmermann, S., Luster, J., 1999. Soil acidification in Southern Switzerland between 1987 and 1997: a case study based on the critical load concept. *Environmental Science and Technology* 33, 2383-2389.
- Brannval, M.-L., Kurkkio, H., Bindler, R., Emteryd, O., Renberg, I., 2001. The role of pollution versus natural geological sources for lead enrichment in recent lake sediments and surface forest soils. *Environmental Geology* 40, 1057-1065.
- Buckland, S.T., Burnham, K.P., Augustin, N.H., 1997. Model selection: an integral part of inference. *Biometrics* 53, 603-618.
- Canadian Environmental Protection Act. 1999. Priority substances list assessment report: Releases from primary and secondary copper smelters and copper refineries. Releases from primary and secondary zinc smelters and zinc refineries. Health Canada and Environnement Canada, Hull, Quebec, Canada.
- Chaffin, J.L., Valett, H.M., Webster, J.R., Schreiber, M.E., 2005. Influence of elevated As on leaf breakdown in an Appalachian headwater stream. *Journal of the North American Benthological Society* 24, 553–568.

Chilès, J.-P, Delfiner, P., 1999. Geostatistics: Modeling Spatial Uncertainty. Wiley, New York.

Chow, T. J. 1970. Pb accumulation in roadside soil and grass. *Nature* 225, 295-296.

Cook, E., Innes, J., 1989. Tree-ring analysis as an aid to evaluating the effects of air pollution on tree growth. In: Commission on Life Sciences (CLS), *Biologic Markers of Air-Pollution Stress and Damage in Forests*. National Academy Press, Washington, DC.

Cordier, S., Theriault, G., Iturra, H., 1983. Mortality patterns in a population living near a copper smelter. *Environmental Research* 31, 311-322.

Coughtrey, P.J., Jones, C.H., Martin, M.H., Shales, S.W., 1979. Litter accumulation in woodlands contaminated by Pb, Zn, Cd and Cu. *Oecologia* 39, 51-60.

Dudka, S., Ponce-Hernandez, R., Hutchinson, T.C., 1995. Current level of total element concentrations in the surface layer of Sudbury's soils. *Science of the Total Environment* 162, 161-171.

Dudka, S., Ponce-Hernandez, R., Tate, G., Hutchinson, T.C., 1996. Forms of Cu, Ni, and Zn in soils of Sudbury, Ontario and the metal concentrations in plants. *Water Air and Soil Pollution* 90, 531-542.

Dudka, S., Adriano, D.C., 1997. Environmental impacts of metal ore mining and processing: A review. *Journal of Environmental Quality* 26, 590-602.

Eeva, T., Lehikoinen, E., Nikinmaa, M., 2003. Pollution-induced nutritional stress in nestling birds: an experimental study of direct and indirect effects. *Ecological Applications* 13, 1242-1249.

Eeva, T., Ryömä, M., Riihimäki, J., 2005. Pollution-related changes in diets of two insectivorous passerines. *Oecologia* 145, 629-639.

Environment Canada, 1997. Strategic options for the management of toxic substances from the base metals smelting sector. Report of Stakeholder Consultations, Ottawa, Canada.

ESRI, 1999. ArcView® 3.2 GIS. Environmental Systems Research Institute, Inc., Redlands, CA.

Evans, G.C., Norton, S.A., Fernandez, I.J., Kahl, J.S., Hanson, D., 2005. Changes in Concentrations of Major Elements and Trace Metals in Northeastern U.S.-Canadian Sub-Alpine Forest Floors. *Water, Air, and Soil Pollution* 163, 245-267.

Freedman, B., Hutchinson, T.C., 1980. Pollutants inputs from the atmosphere and accumulations in soils and vegetation near a nickel-cooper smelter at Sudbury, Ontario, Canada. *Canadian Journal of Botany* 58, 108-132.

Friedland, A.J., Johnson, A.H., Siccamo, T.G., 1984. Trace-metal content of the forest floor in the Green Mountains of Vermont - Spatial and temporal patterns. *Water, Air, and Soil Pollution* 21, 161-170.

Gagne, D. 1994. Blood lead levels in Noranda children following removal of smelter-contaminated yard soil. *Canadian Journal of Public Health* 85, 163-166.

Goodarzi, F., Sanei, H., Labonte, M., Duncan, W.F., 2002. Sources of lead and zinc associated with metal smelting activities in the Trail area, British Columbia, Canada. *Journal of Environmental Monitoring* 4, 400-407.

Goovaerts, P., 1997. Geostatistics for natural resources evaluation. Oxford University Press, New York.

Hertzman, C., Ward, H., Ames, N., Kelly, S., Yates, C., 1991. Childhood lead exposure in Trail revisited. *Canadian Journal of Public Health* 82, 385-391.

Johnson, A.H., Siccama, T.G., Friedland, A.J., 1982. Spatial and temporal patterns of lead accumulation in the forest floor in the northeastern United States. *Journal of Environmental Quality* 11, 577-580.

Johnson, D., MacDonald, D., Hendershot, W., Hale, B., 2003. Metals in Northern Forest Ecosystems: Role of Vegetation in Sequestration and Cycling, and Implications for Ecological Risk Assessment. *Human and Ecological Risk Assessment* 9, 749-766.

Kaste, J.M., Friedland, A.J., Sturup, S., 2003. Using stable and radioactive isotopes to trace atmospherically deposited Pb in montane forest soils. *Environmental Science and Technology* 37, 3560-3567.

Ketterer, M.E., Peters, M.J., Tisdale, P.J., 1991. Verification of a correction procedure for measurement of lead isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 6, 439-443.

Kettles, I.M., 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, 99-110.

Klumpp, A., Domingos, M., Klumpp, G., 2002. Foliar nutrient contents in tree species of the atlantic rain forest as influenced by air pollution from the industrial complex of Cubatão, SE-Brazil. *Water, Air, and Soil Pollution* 133, 315-333.

Klumpp, A., Hintemann, T., Lima, J.S., Kandeler, E., 2003. Bioindication of air pollution effects near a copper smelter in Brazil using mango trees and soil microbiological properties. *Environmental Pollution* 126, 313-321.

Leblanc, F., Robitaille, G., Rao, D.N., 1976. Biological response of lichens and bryophytes to environmental pollution in the Murdochville copper mine area, Québec. *Journal of the Hattori Botanical Laboratory* 38, 405-433.

- Ledin, A., Petterson, C., Allard, B., Aastrup, M., 1989. Background concentrations ranges of heavy metals in Swedish groundwaters from crystalline rocks: a review. *Water, Air, and Soil Pollution* 47, 419-426.
- Likens, G.E., Bormann, F.H., Pierce, R.S., Eaton, J.S., Johnson, N.M., 1977. *Biogeochemistry of a Forested Ecosystem*. Springer-Verlag, New York.
- Lindberg, S.E., Turner, R.R., 1988. Factors influencing atmospheric deposition, stream export, and landscape accumulation of trace-metals in forested watersheds. *Water, Air, and Soil Pollution* 39, 123-156.
- Lovett, G.M., 1994. Atmospheric deposition of nutrients and pollutants to North America: An ecological perspective. *Ecological Applications* 4, 629-650.
- Lundstrom, N.G., Englyst, V., Gerhardsson, L., Jin, T., Nordberg, G., 2006. Lung cancer development in primary smelter workers: a nested case-referent study. *Journal of Occupational and Environmental Medicine* 48, 376-380.
- May, T.W., Wiedmeyer, R.H., 1999. A table of polyatomic interferences in ICP-MS. *Atomic Spectroscopy* 19, 150-155.
- McMartin, I., Henderson, P.J., Plouffe, A., Knight, R.D., 2002. Comparison of Cu–Hg–Ni–Pb concentrations in soils adjacent to anthropogenic point sources: examples from four Canadian sites. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 2, 57-73.
- Ndzangou, S.O., Laflèche, M.R., Houle, D., 2006. Anthropogenic Pb accumulation in forest soils from Lake Clair watershed: Duchesnay Experimental Forest (Québec, Canada). *Applied Geochemistry* 21, 2135-2147.
- Neri, L.C., Johansen, H., Hewitt, D., 1983. Health effects of low level occupational exposure to lead: the trail, British Columbia study. *Archives of Environmental Health* 38, 180-189.

- Nriagu, J.O., 1994. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature* 279, 409-411.
- Nriagu, J.O., Pacyna, J. M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333, 134-139.
- Peulvast, J.-P., Bouchard, M., Jolicoeur, S., Pierre, G., Schroeder, J., 1996. Paleotopographies and post-Orogenic morphotectonic evolution around the Baie-des-Chaleurs (Eastern Canada). *Geomorphology*, 16, 5-32.
- Potula, V., Kaye, W., 2006. Lung cancer development in primary smelter workers: a nested case-referent study. *American Journal of Industrial Medicine* 49, 143-152.
- Pritchett, W.L., Fisher, R.F., 1987. Properties and management of forest soil. John Wiley and Sons, New York.
- Rasmussen, P.E., 1998. Long range atmospheric transport of trace metals: the need for geosciences perspectives. *Environmental Geology* 33, 96-107.
- Reimann, C., De Caritat, P., 2000. Intrinsic flaws of elements enrichment factors (EFs) in environmental geochemistry. *Environmental Science and Technology* 34, 5084-5091.
- Reiners, W.A., Marks, R.H., Vitousek, P.M., 1975. Heavy metals in subalpine and alpine soils of New Hampshire. *Oikos* 26, 264-275.
- Renberg, I., Brånnvall, M.-L., Bindler, R., Emteryd, O., 2000. Atmospheric Lead Pollution History during Four Millennia (2000 BC to 2000 AD) in Sweden. *AMBIO: A Journal of the Human Environment* 29, 150–156.
- Riekkinen, L., Jaakkola, T., 2001. Effect of industrial pollution on soil-to-plant transfer of plutonium in a Boreal forest. *Science of the Total Environment* 278, 161-170.

- Saby, N., Arrouays, D., Boulonne, L., Jolivet, C., Pochot, A., 2006. Geostatistical assessment of Pb in soil around Paris, France. *Science of the Total Environment*, 367, 212–221.
- Salemaa, M., Vanha-Majamaa, I., Derome, J., 2001. Understorey vegetation along a heavy-metal pollution gradient in SW Finland. *Environmental Pollution* 112, 339-350.
- Sauvé, S., McBride, M.B., Hendershot, W.H., 1997. Speciation of lead in contaminated soils. *Environmental Pollution* 98, 149-155.
- Smith, W.H., Siccama, T.G., 1981. The Hubbard Brook Ecosystem Study - biogeochemistry of lead in the northern hardwood forest. *Journal of Environmental Quality* 10, 323-332.
- Stevenson, F.J., 1994. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley and Sons, New York.
- Suchara, I., Sucharova, J., 2002. Distribution of sulphur and heavy metals in forest floor humus of the Czech Republic. *Water, Air, and Soil Pollution* 136, 289-316.
- Tobor-Kaplon, M.A., Bloem, J., Romkens, P.F., de Ruiter, P.C., 2006. Functional Stability of Microbial Communities in Contaminated Soils Near a Zinc Smelter (Budel, The Netherlands). *Ecotoxicology* 24, 1-11.
- van Alphen, M., 1999. Atmospheric heavy metal deposition plumes adjacent to a primary lead-zinc smelter. *Science of the Total Environment* 236, 119-134.
- Wang, E.X., Gaboury, B., 1997. Fate and transport of contaminant lead in spodosols: A simple box model analysis. *Water, Air, and Soil Pollution* 95, 381-397.
- Wang, Q.R., Cui, Y.S., Liu, X. M., Dong, Y.T., Christie, P., 2003. Soil contamination and plant uptake of heavy metals at polluted sites in China. *Journal of Environmental Science*

and Health - Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering 38, 823-838.

Watmough, S., Hutchinson, T., Dillon, P., 2005. Lead dynamics in the forest floor and mineral soil in south-central Ontario. *Biogeochemistry* 71, 43-68.

Weathers, K.C., Likens, G.E., Bormann, F.H., Eaton, J. S., Bowden, W.B., Andersen, J., Cass, D.A., Galloway, J.N., Keene, W.C., Kimball, K.D., Huth, P., Smiley, D., 1986. A regional acidic cloud/fog water event in the eastern United States. *Nature* 319, 657-658.

Weathers, K.C., Lovett, G.M., Likens, G.E., Lathrop, R., 2000. The effect of landscape features on deposition to Hunter Mountain, Catskill Mountains, New York. *Ecological Applications* 10, 528-540.

Williams, H., 1979. Appalachian Orogen in Canada. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 16, 792–807.

Winterhalder, K., 1996. Environmental degradation and rehabilitation of landscape around Sudbury, a major mining and smelting area. *Environmental Reviews* 4, 185–224.

Yanai, R.D., Ray, D.G., Siccamo, T.G., 2004. Lead reduction and redistribution in the forest floor in New Hampshire northern hardwoods. *Journal of Environmental Quality* 33, 141-148.

Figure legends

Fig. 1. Localization of the study area in the Gaspésie Peninsula.

Fig. 2. Wind rose diagram for the Murdochville area for the 1976-1995 period (direction the wind is blowing from).

Fig. 3. PCA ordination of the element concentrations. The first two principal components explained 67% and 11% of the variance respectively.

Fig. 4. Lead isotope ratio diagram $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ for FH horizon samples and ore. Square is the Murdochville copper-ore. Dots are the FH horizon Pb ratios calculated for 5 distance classes: 0-10, 10-20, 20-30, 30-40, and 40-50 km.

Fig. 5. Relation between Pb concentrations and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios in FH horizon samples calculated on the 5 distance classes.

Fig. 6. Experimental and theoretical variograms.

Fig. 7. Cross-validation plots between values predicted by the geostatistical estimations and the observed values.

Fig. 8. Spatial concentration pattern for Pb. Circles are the sampled sites. Isocontour indices are the Pb concentrations in mg/Kg. Coordinates are in km in the UTM, zone 20, NAD 83 projection.

Tables

Table 1. Concentrations and quality statistics for the FH horizons samples. All concentrations are in mg/Kg (ppm). RSD is the residual standard deviation, DL is the detection limit, blank is the concentration values observed in the method blanks, and P90 is the 90th percentile. N is the number of observations used.

	Quality statistics (N = 20)			Whole area (N = 102)					
	RSD	(%)	Blank	DL	Mean ± STD	Min	Max	Skewness	P90
Al	3.50	0.11003	507.5		35103 ± 180910	1192	1802249	9.4	52501
As	1.43	0.00044	0.8		36 ± 175	1	1415	7.1	32
Ca	1.34	0.00873	892.8		94442 ± 495621	416	4759556	8.6	89729
Cd	1.17	0.00000	0.1		4 ± 13	0.2	109	6.3	5
Cr	4.97	0.00014	1.6		43 ± 142	1	1326	7.7	79
Cu	1.06	0.00023	1.6		98 ± 197	6	1242	4.1	182
Fe	2.91	0.00397	285.2		16292 ± 65823	587	623600	8.2	25885
K	2.24	0.03966	220.1		5465 ± 13683	373	115084	6.0	11154
Mg	2.15	0.00182	70.6		7070 ± 28534	166	265558	7.8	8908
Mn	3.89	0.00026	82.0		1606 ± 4007	12	32213	5.1	3694
Na	3.93	0.00289	99.5		1881 ± 10759	28	107289	9.5	1949
Ni	2.17	0.00018	0.8		24 ± 75	1	661	6.6	38
P	1.15	0.00248	40.6		5145 ± 32548	266	328149	9.9	3232
Pb	0.85	0.00018	2.6		133 ± 191	9	1218	3.6	276
S	0.82	0.00206	55.2		7023 ± 27726	362	255898	7.6	9802
Ti	5.42	0.00048	48.4		1053 ± 5132	27	50584	9.1	1349
Zn	0.90	0.00035	2.1		230 ± 910	22	8999	9.1	439

Table 2. Concentrations observed in FH horizons for the 5 distance classes.

Concentrations are in mg/Kg \pm STD for all elements. N is the number of sites.

	Distance range (km)				
	0-10	10-20	20-30	30-40	> 40
N	11	41	14	15	21
Al	11998 \pm 20733	62062 \pm 280860	12168 \pm 23225	13712 \pm 19774	25144 \pm 63852
As	155 \pm 420	40 \pm 170	7 \pm 4	6 \pm 4	7 \pm 14
Ca	56814 \pm 148363	165064 \pm 760491	24630 \pm 43191	21632 \pm 38720	74823 \pm 227444
Cd	17 \pm 33	3 \pm 9	1 \pm 1	1 \pm 1	3 \pm 6
Cr	22 \pm 36	57 \pm 207	23 \pm 51	37 \pm 40	49 \pm 110
Cu	364 \pm 430	80 \pm 154	51 \pm 38	54 \pm 49	56 \pm 99
Fe	6309 \pm 9673	23427 \pm 97223	7983 \pm 17579	9155 \pm 13592	18231 \pm 48469
K	3198 \pm 4960	7492 \pm 18892	2822 \pm 3725	3674 \pm 4244	5736 \pm 13386
Mg	3116 \pm 6100	11732 \pm 43391	2840 \pm 5826	3179 \pm 5244	5640 \pm 14390
Mn	1758 \pm 3369	1473 \pm 2627	2434 \pm 8572	1477 \pm 2674	1327 \pm 2872
Na	1480 \pm 2891	3724 \pm 16842	953 \pm 861	166 \pm 173	341 \pm 475
Ni	25 \pm 56	30 \pm 105	12 \pm 18	16 \pm 22	29 \pm 70
P	2835 \pm 6458	9768 \pm 51083	1573 \pm 1738	1215 \pm 927	2519 \pm 5759
Pb	498 \pm 394	124 \pm 90	89 \pm 65	53 \pm 22	51 \pm 30
S	8934 \pm 24011	10668 \pm 41062	3631 \pm 6356	2351 \pm 2871	4507 \pm 11379
Ti	1127 \pm 2200	1879 \pm 7980	617 \pm 671	147 \pm 131	343 \pm 526
Zn	999 \pm 2669	171 \pm 312	128 \pm 182	102 \pm 108	106 \pm 166
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	18.425 \pm 0.357	18.717 \pm 0.379	18.735 \pm 0.543	19.173 \pm 0.239	19.156 \pm 0.44
$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	1.173 \pm 0.012	1.183 \pm 0.01	1.188 \pm 0.02	1.197 \pm 0.01	1.199 \pm 0.014
$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2.076 \pm 0.014	2.069 \pm 0.009	2.062 \pm 0.02	2.057 \pm 0.012	2.052 \pm 0.013

Table 3. Relations between metals concentrations measured in L and FH horizons.

Results are from RMA regressions performed on 42 sites. Concentrations in mg/Kg are log transformed.

L horizon	Intercept			FH horizon			R ²	P-value
As	-5.05	±	2.41	4.51	±	0.82	0.32	****
Cd	-0.02	±	0.07	0.56	±	0.08	0.45	****
Cu	0.85	±	0.38	0.84	±	0.07	0.71	****
Mn	-		-	-		-	0.005	0.63
Pb	1.09	±	0.49	0.89	±	0.10	0.63	****
Zn	2.24	±	1.40	0.48	±	0.11	0.19	***

Table 4. Relationships between Pb concentrations and the set of explanatory variables.

Concentrations were log transformed. Rob is the model robustness. The slope, standard error, F and P-values for the model-averaged estimates were calculated using iterative procedure (see methods for details).

	SIC	R ²	Rob	
Best model	Distance Z W2	-71.15	0.55	
<hr/>				
Parameter estimated				
Parameter	Slope	STD	F	P
Intercept	3.6527	0.2931	12.46	****
Distance	-0.0165	0.0048	11.47	***
Z	0.0010	0.0004	5.20	*
W2	2.1848	0.3281	44.33	****

n = 102; * P < 0.05; ** P < 0.01; *** P < 0.001; **** P < 0.0001.

Table 5. Geostatistical estimation parameters.

Parameter	Pb	organic soil layer
Lag distance	1740	2000
Lag number	11	7
Lag tolérante	700	500
Pairs of points in the first lag class	35	35
Theoretical variogram	exponential	exponential
Nugget	1200	4.7
Sill (C1)	2350	10.5
Range (A1)	5700	4000
Cross-validation (R)	0.55	0.45

Fig. 1

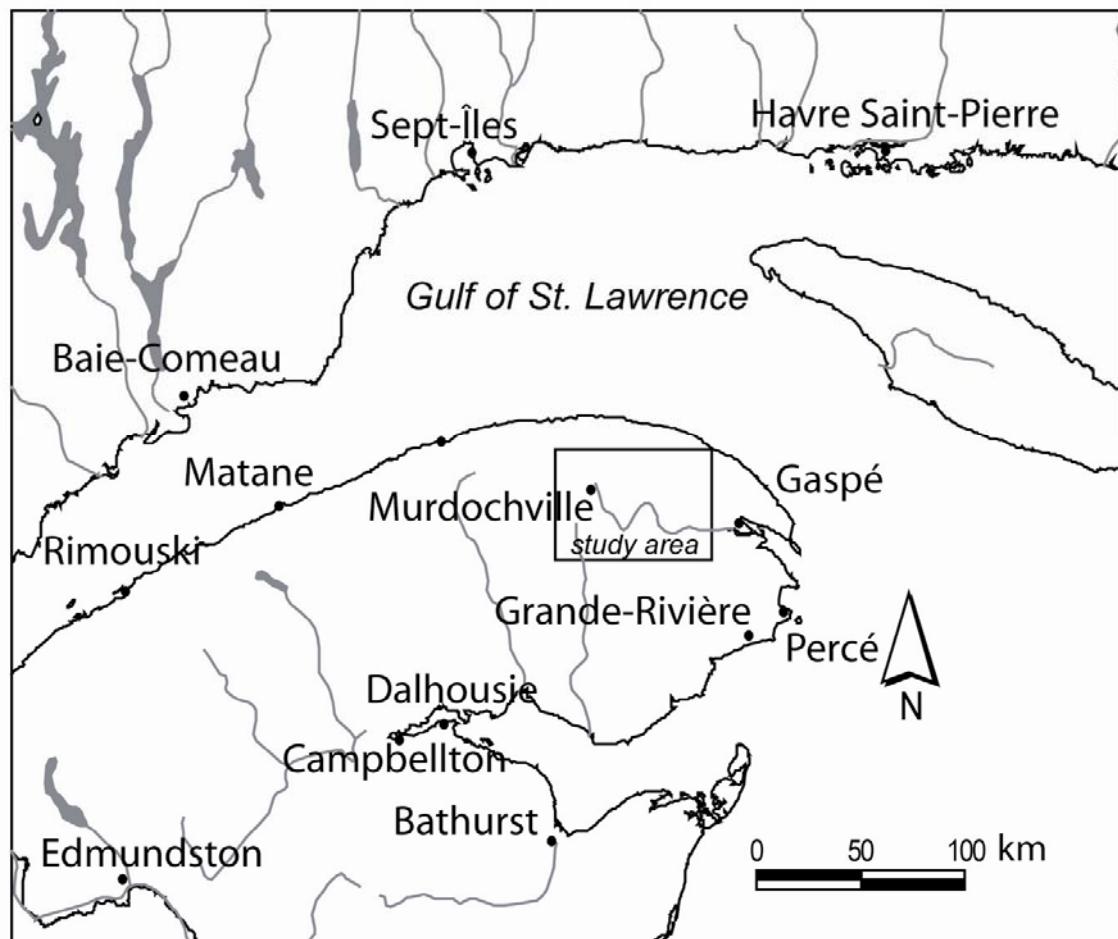


Fig.2

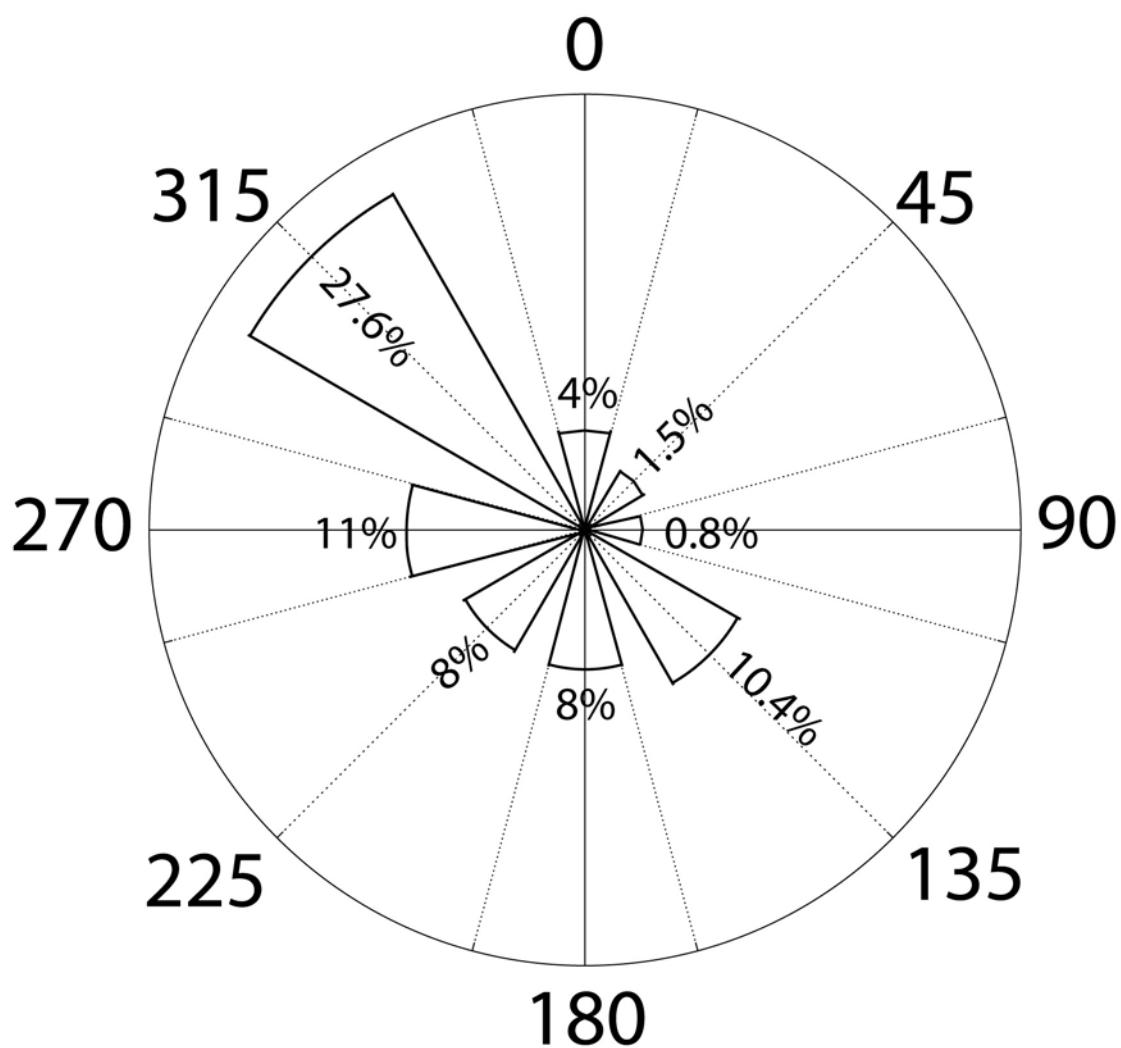


Fig. 3

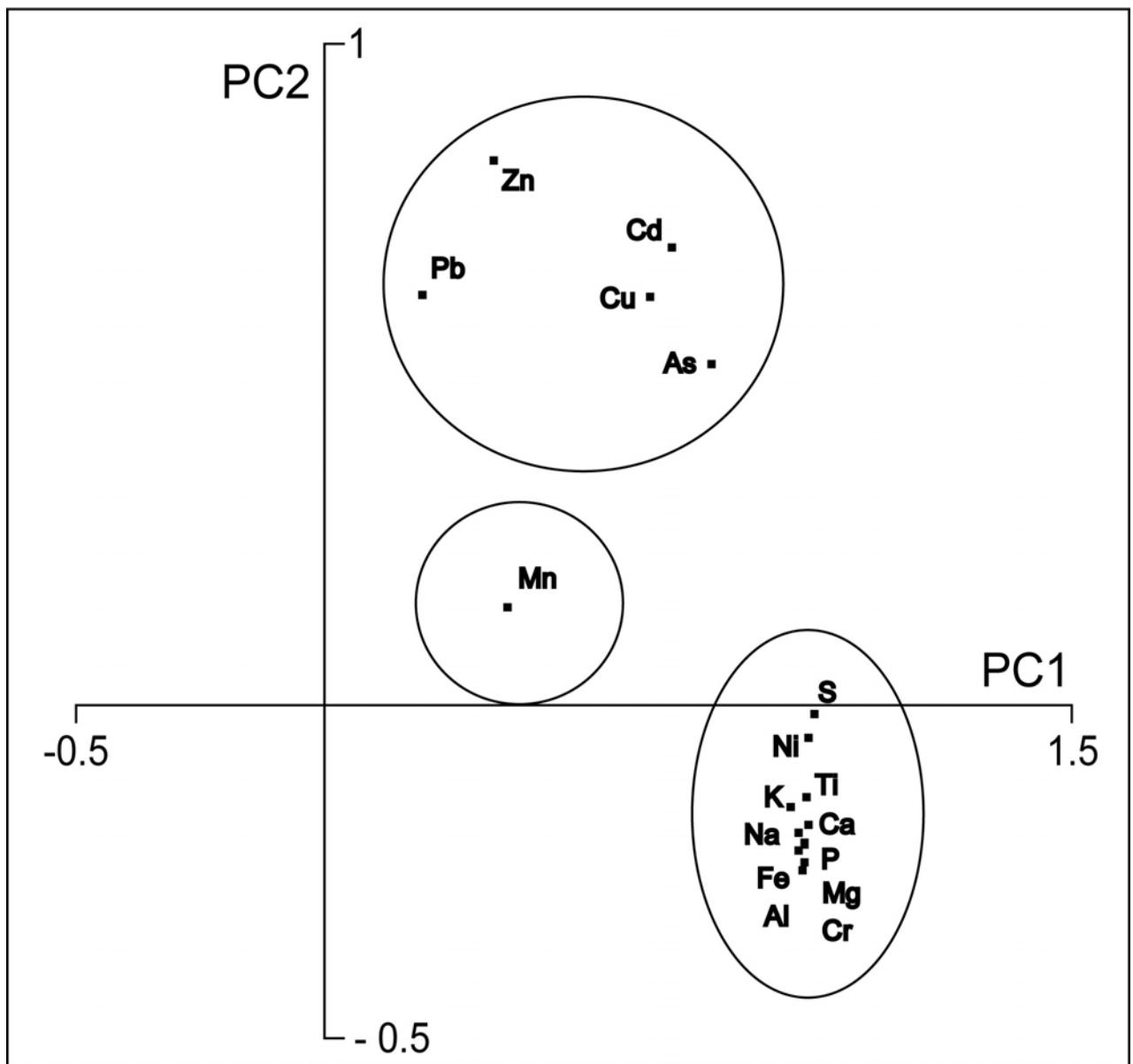


Fig. 4

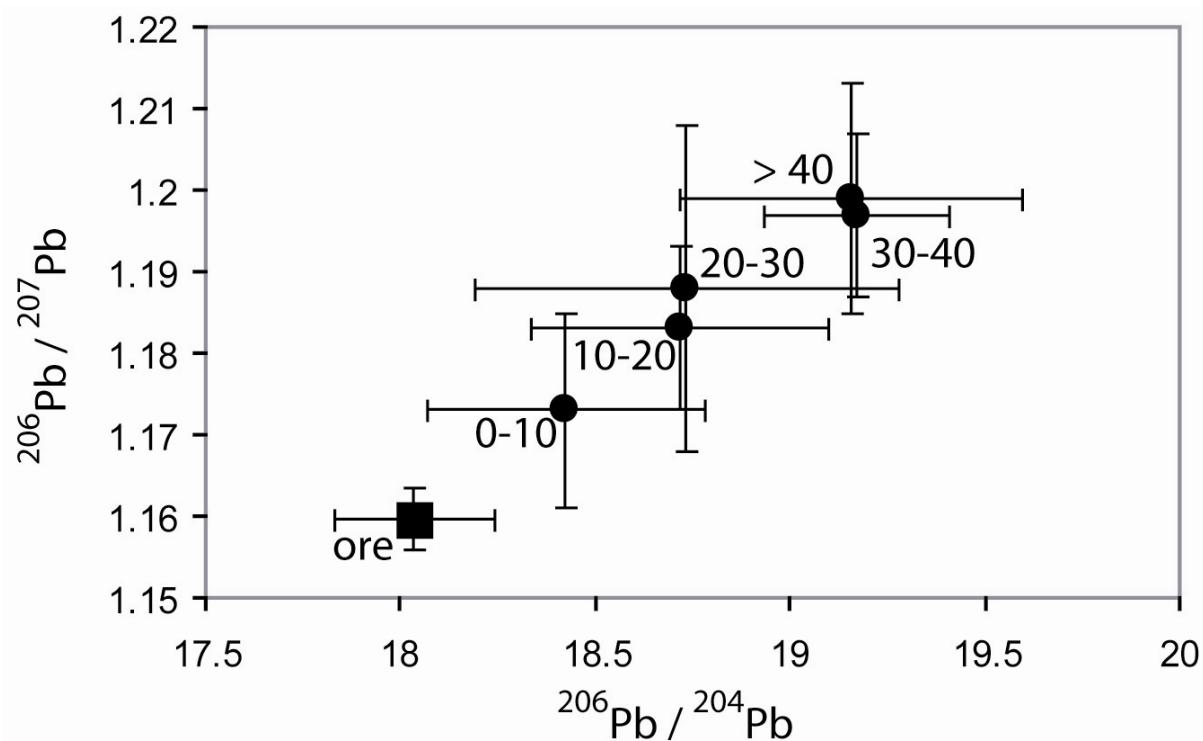


Fig. 5

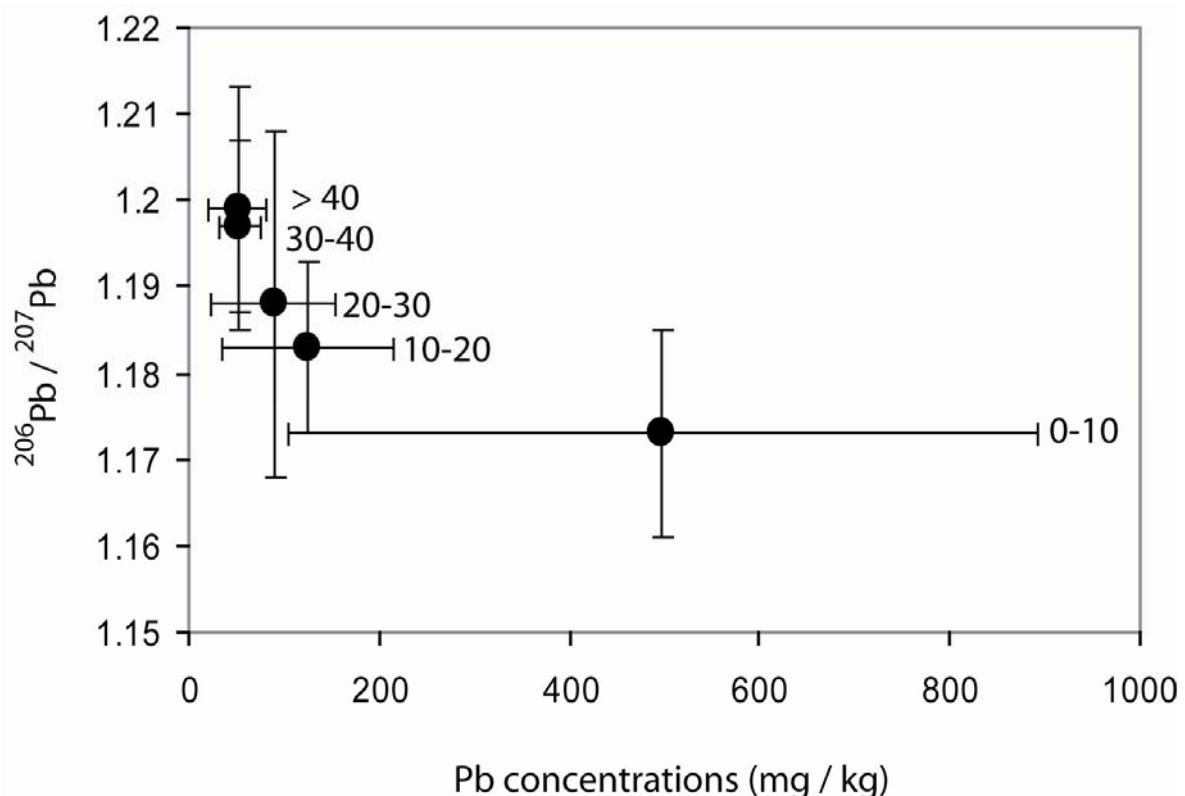


Fig. 6

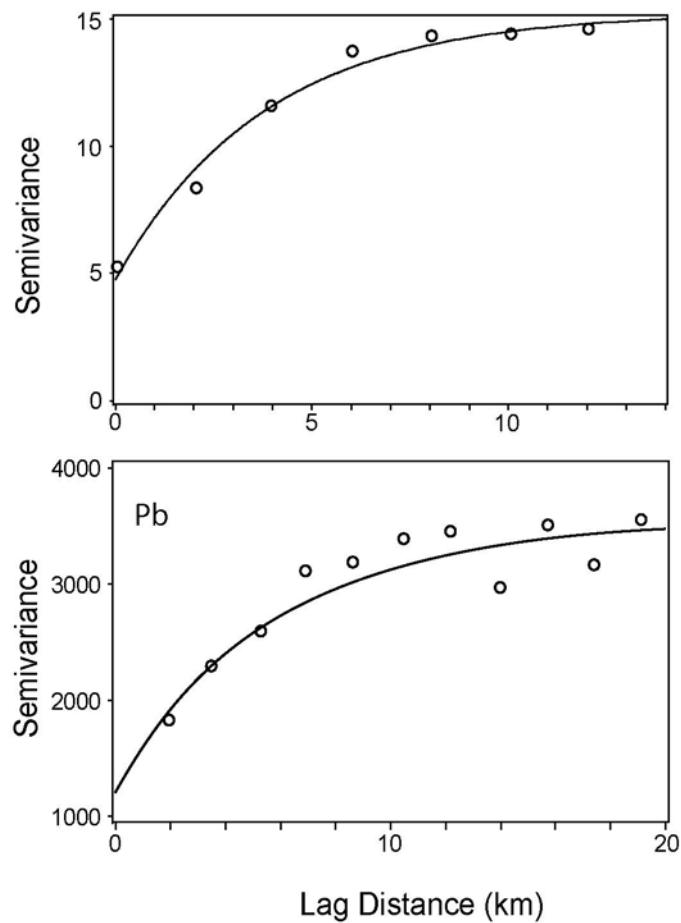


Fig. 7

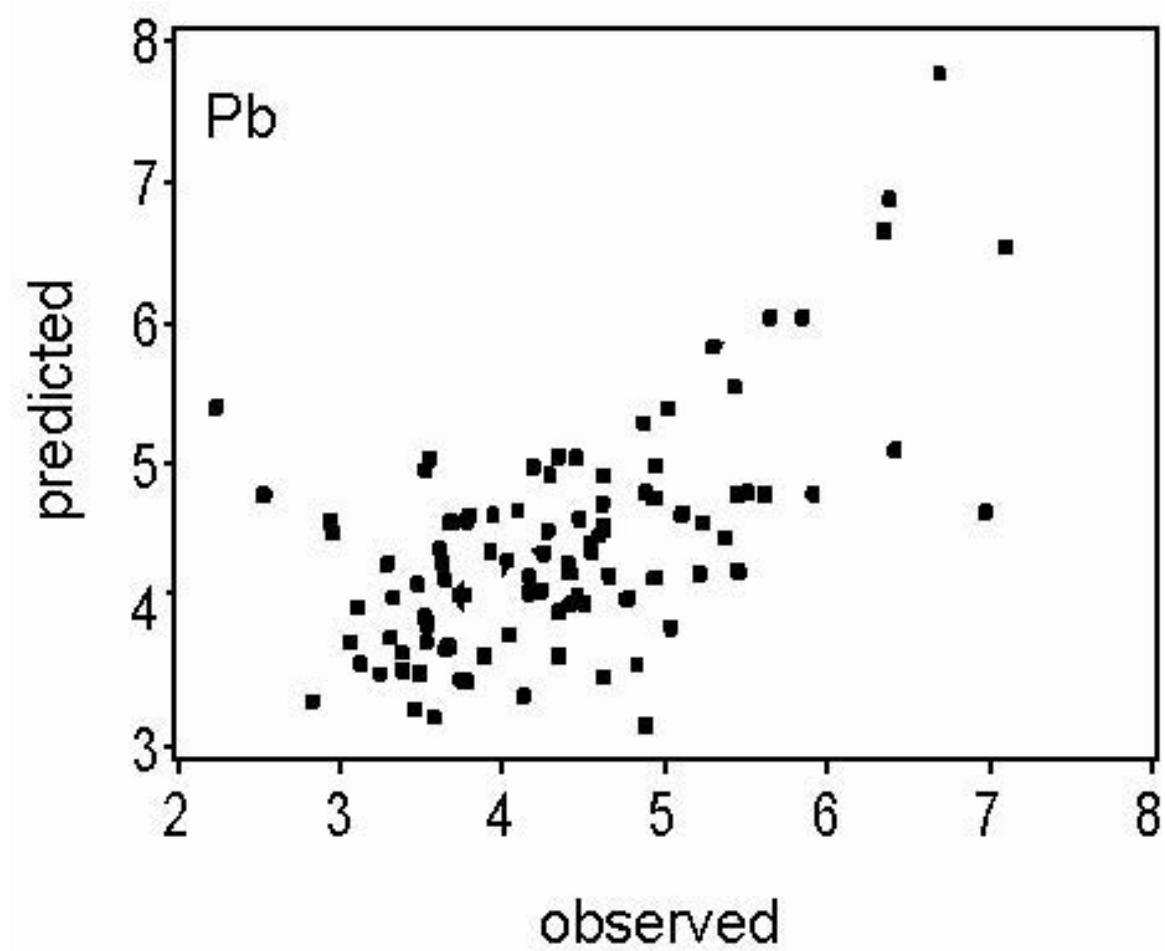
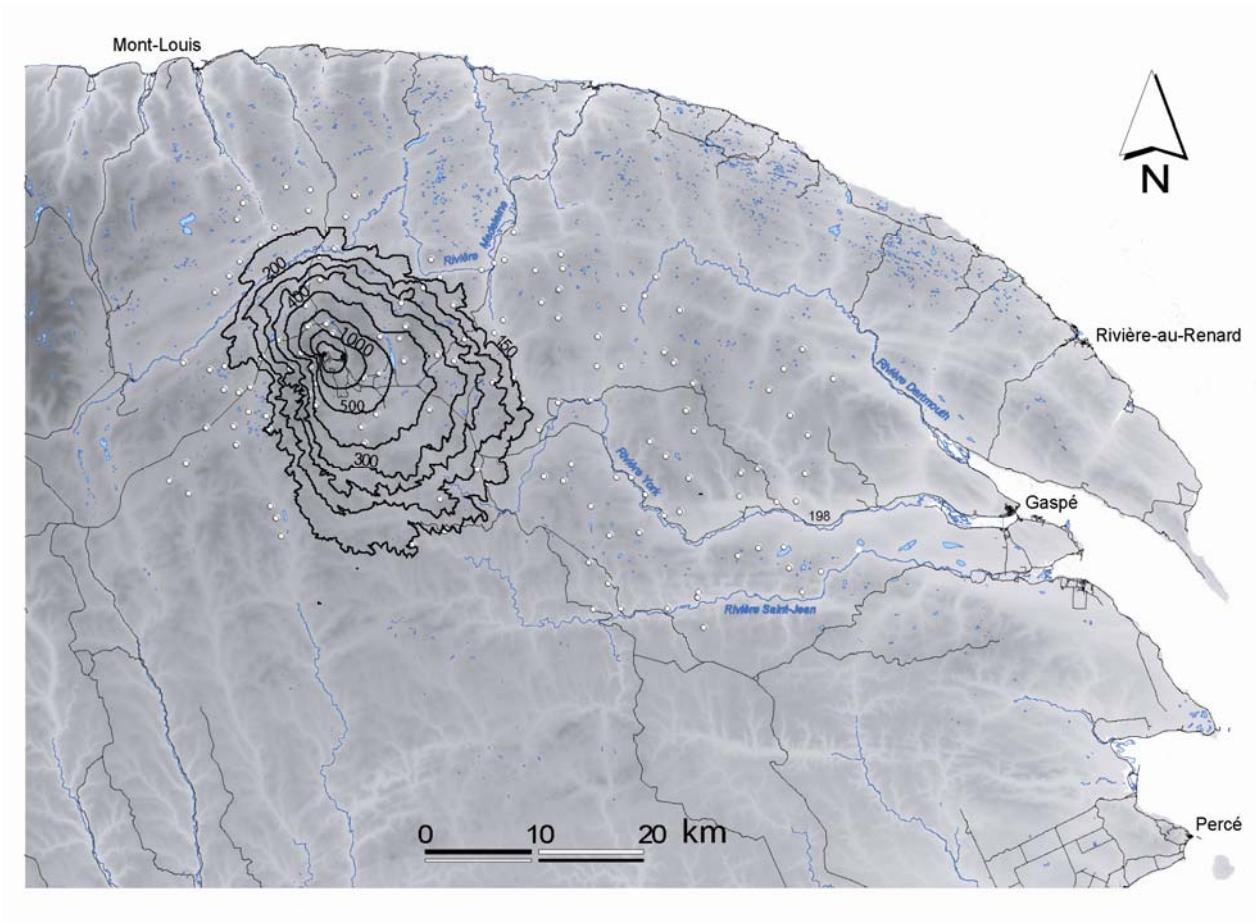


Fig. 8



Annexe IV

Changes in lead concentrations in tree-rings of black-spruce related to past copper smelting activities (Gaspesian Peninsula, Canada)

Changes in lead concentrations in tree-rings of black-spruce related to past copper
smelting activities (Gaspesian Peninsula, Canada)

Aznar, J.-C.^{a*}, Richer-Laflèche, M.^a, Cluis, D.^a, Bégin, C.^b

^a Centre Eau, Terre et Environnement, Institut National de la Recherche Scientifique, 490,
rue de la Couronne, Québec (Québec) G1K 9A9 Canada.

^b Natural ressources Canada, Geological Survey of Canada, 490, rue de la Couronne,
Québec (Québec) G1K 9A9 Canada.

Corresponding Author: Jean-Christophe Aznar

1. Abstract

Lead concentrations measured in humus and tree-rings of black spruce were used to monitor the heavy metal contamination due to smelting activities in the Gaspé Peninsula (Quebec, Canada). Trends in Pb concentrations of trees located within a 40-km radius of the smelter were primarily related to smelter emissions with a 15 – years time delay. Pb concentrations were related to the distance from smelter, the wind direction and the elevation. These variables did not explain the Pb concentrations observed for the pre-smelting activity period. Diffusion model calibrated on humus concentrations and applied on tree - rings revealed the spatiotemporal pattern of airborne contamination occurring in the area. Tree-ring chemistry shows that areas contaminated by the smelter were rapidly reduced with diminishing smelting activity. This pattern suggested a natural resilience of the York Valley forest ecosystems to heavy metal contamination.

2. Keywords

spatiotemporal dynamic, lead pollution, tree - ring

3. Introduction

In Canada, 15 smelters and refineries have released contaminants in the atmosphere and have contaminated surrounding ecosystems (reviewed in Savard et al. 2006b). After deposition, these contaminants persist in soils and aquatic sediments. Understanding metal dynamics is consequently a major concern to evaluate environmental risks, define rehabilitation processes or model ecosystem resilience to pollutants (Johnson et al. 2003). Mediums like lichens or organic soil layers can accumulate heavy metals over time periods ranging for several years to few decades and could provide a well steady state spatial distribution pattern of elements present in landscape (Suchara and Sucharova 2002). However, such monitoring is unable to provide an historical pattern of contamination. In addition to revealing growth trends, the annual growth ring of a tree may also be used to reconstruct past heavy metal contamination history (Smith and Shortle 1996). Particularly, tree - ring chemistry had been efficiently used to reveal the temporal contamination pattern of point source emitters like smelters (Patrick and Farmer 2006, Savard et al. 2006a). However, this method remains controversial. Translocation of elements occurring in tree-ring could bias the temporal pattern of concentrations (Kashuba-Hockenberry et al. 1994).

The main objective of this study is to reconstruct the spatiotemporal contamination pattern in the peninsula using lead (Pb) concentrations in tree-rings. Several studies conducted on other tree species in other areas have been unable to relate the Pb concentrations in tree-rings and the contamination processes (Szopa et al. 1973, Hagemeyer et al. 1992). However, this element is considered to have a low mobility in adjacent rings and to occur at relatively high concentration in black spruce wood (Cutter and Guyette 1993).

4. Methods

4.1. Study area

The study area ($48^{\circ}54'N$, $65^{\circ}19'W$) is located in the Gaspesian peninsula (southern Québec) and encompasses the Murdochville mining area. Paleozoic supracrustal rocks of the Gaspésie peninsula are covered by glacial tills, saprolites and sandy loam soils (Bourque et al., 1995). Interactions between plutonic and sedimentary rocks have produced porphyritic and skarn copper deposits in the vicinity of Murdochville. The prevailing wind direction is toward the southeast. This wind pattern is stable between years and within one year. Annual precipitation is approximately 1000–1300 mm and the mean annual temperature is 2.5°C (Environment Canada). Most of the precipitation falls from April through July. Late summer and fall months are relatively dry. Snow falls from September to May averaging 450 cm and remains on the soil during 8 months. The forest area is dominated by black spruce (*Picea mariana* Mill. B.S.P.) stands intermixed with balsam fir (*Abies balsamea* L. Mill), white birch (*Betula papyrifera* Marsh), white spruce (*Picea glauca* (Moench) Voss), red maple (*Acer rubrum* L.) and trembling aspen (*Populus tremuloides* Michx). Shrub layer is mainly composed of *Rhododendron albiflorum* (Hook.) and *Vaccinium ovalifolium* (Sm.) (Desponts et al., 2004).

Smelting and mining activities were carried out in the upper part of the York Valley during 47 years (1955 – 2001) using copper ores extracted form the Gaspe Copper mines and concentrates imported essentially from South America. Reported Noranda's Gaspe Copper smelter Pb atmospheric releases were 183, 17 and 14 tons in 1988, 1995 and 1998 respectively (Falconbridge Limited and Noranda Inc. data, Canadian Environmental Protection Act, 1999). Copper anode production increased during the same years (65 800, 68 000 and 102 700 tons in 1988, 1995 and 1998 respectively) but successive industrial

installations like electrostatic filters reduced point source and fugitive emissions.

Concentrations of arsenic (As), cadmium (Cd), and Pb in ambient air reached 0.028, 0.001 and 0.197 µg/m³ in 1997 at a distance of 1.5 km from the smelter (Newhook et al. 2003). Murdochville and adjacent forest ecosystems were locally highly contaminated (Leblanc et al. 1976, Aznar et al. 2007).

4.2. Sampling

We randomly selected 102 sites among a set of sites with similar characteristics to reduce bias related to site variability. We retained sites displaying: (1) old-growth black spruce with a minimal size of 0.5 ha; (2) glacial tills and sandy loam soils; (3) slopes dipping less than 35% and (4) well drained environments. All sites sampled were located at least 100 m away from roads to avoid adding other contamination source. We verified using recent aerial photographs that timber harvesting or natural perturbations such as fires did not affect the studied remnants. Adjacent sites were located 2 km apart. Trees and humus were sampled in September 2002 and September 2003 after the interruption of smelting activities in Murdochville. One tree with single stem, no evidence of (recent) insect infestation or crown deformity was sampled for each site. For dendrogeochemistry analyses, disk samples were taken on a subset of 42 sites randomly selected. We took two increment cores with 8 mm borers for each tree on the 60 other sites. All tree samples were taken at breast height (1.3 m above ground level). Humus were sampled on the 102 sites with uncontaminated spoon and placed into sealed uncontaminated plastic bags.

4.3. Sample preparation and laboratory analyses

Four radial sticks were extracted at 90° angles for each disk samples using a precision scroll – saw (Mastercraft 16-in). Wood sticks were cut longitudinally in two identical mirror sticks using fine blades to reveal rings without sanding process. One stick was

used for datation and the other placed in individual ultra clean plastic bags for further chemical analysis purposes. For dendrochronology, increment cores and sticks were mounted using standard methods and samples were sanded using fine sand paper (400 grit) to expose cell structures. We began our measurements by the last growth year to minimize potential cumulative error datation on the recent period (1950 – 2000). Annual ring widths along cores and sticks were measured to the nearest 0.01 mm with a Velmex tree - ring measuring system. All selected trees were older than 70 years. Missing or double rings could occur in the chronologies and may cause discrepancy in data. We identified missing or double rings by comparing visually (i) the two tree-ring curves obtained from the same tree, and (ii) the chronologies of different trees using the skeleton plot procedure (Fritts 1976). Missing and absent rings were added when necessary. The good agreement between chronologies was subsequently verified statistically using the quality control program COFECHA (Holmes 1992). Four trees with chronologies poorly related to the master chronology constructed with all trees were rejected (Cook and Holmes, 1984).

Decadal years ranging from 1950 to 2000 were reported on mirror sticks under a 10x stereoscope. Sticks were sectioned into 5 years growth period centered on each decadal year using ultra-clean ceramic blades. We pooled together the 4 samples relative to the same tree and the same period to minimize the intra – tree variability and to obtain a sufficient growth ring weight for subsequent chemical analyses. All materials were rinsed with 10% nitric acid between each sample.

Oversize materials and very hard fragments (big sticks, roots, and rocks) were manually removed from humus samples. Humus and wood samples were pulverized, homogenized, and lyophilized. Subsamples of 0.2 g were transferred in teflon bombs with ultrapur nitric

and fluorhydric acids (5 ml and 1 µl respectively) and digested with an autoclave, at high pressure (1000 to 1200psi).

Concentrations of Pb in humus and tree – ring were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES, Varian VISTA AX) and inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry (ICP-QMS, THERMO X Series ICP-MS). Two NIST standards (Pine Needles and Apples Leaves) and a humus standard were used for quality control. Precision (RSD) was better than 4% within- and between-run (day-to-day) analyses. Concentrations were higher than the detection limits. Analytical blanks were lower than the detection limit.

4.4. Times - series variables

We used the historical atmospheric concentrations in SO₂ for the Montréal area modelled by Bélanger et al. (2002) as a representative trend for regional pollution pattern. For the 1984 - 2000 period, we verified with the atmospheric pollution database of the Ministère de l'Environnement du Québec that Gaspesian Peninsula had lower atmospheric concentrations levels but the same historical trend. We used the suspended particulate matter curve (SPM) for the 1975-2000 period (Environment Canada) to account for the Gaspe Copper smelter emissions. Monitoring station was located near Murdochville. SPM were attributed to the smelter emissions, the only industrial activity in the area. At the opposite, the SPM trend was well related to emission decrease reported by the Noranda Company for the 1988 - 1998 period (Falconbridge Limited and Noranda Inc. data, Canadian Environmental Protection Act, 1999). For the 1955-75 period, we hypothesized that smelter emissions presented the same constant level than those registered in 1975. Smelting emissions were null for the pre-1955 period. We used precipitation and temperature for the growing season (May – September) to account for

meteorological conditions. Mean precipitation and temperature values were calculated on five-year time span for decadal year (1950 – 2000) using data collected by two stations located at the extremities of the study area (Environment Canada). Trends registered by the two stations were well correlated ($R = 0.85$).

4.5. Statistical analyses

We modelled temporal and spatial relationships between tree - rings Pb concentrations and smelter emissions with loglinear regressions with log link function and Poisson error distribution (PROC GENMOD, SAS 1999). Temporal pattern was investigated for four distances classes (0 – 10, 10 – 20, 20 – 40 and 40 – 60 km). Date was included (from 1950 to 2000) as repeated-measures and we specified a first order autoregressive covariance structure of multivariate responses. Subjects were the sites. We controlled for factors that might obscure effects of smelter by including the following variables: temperature, precipitation and regional pollution pattern. We introduced a variable time-delay of 10, 15 and 20 years in smelter emissions to account for possible time - lag responses of trees to atmospheric deposition. Spatial models for Pb concentrations were established for each date.

We tested if tree - ring metal concentrations were spatially related to a dispersion variable taking into account the wind direction and the distance from the smelter. A covariable W defined as: $W = W_s * W_f / D$ was calculated. W_s and W_f were the mean wind speed and the wind frequency respectively in the smelter-site direction. We divided W by the distance from the smelter D to include the decreasing input of Pb with increasing distance from the smelter. Elevation, smelter exposition and slope were introduced in models as covariables. Smelter exposition was defined as the angular difference (ranging 0 – 180°) between slope and smelter direction. There were no signs of multicollinearity ($R^2 < 0.6$ in

all pairwise comparisons among variables). We tested all possible submodels with a macro implemented in SAS and retained the best model using an information - theoretic approach based on the Akaike Information Criterion (AIC).

Spatiotemporal Pb concentrations in tree rings were modelled using a Gaussian plume diffusion model (Sutton 1953, Csanady 1973, Goodarzi et al. 2002). Model could be expressed as:

$$\chi_{(x,y)} = q / (\pi \cdot U \cdot \sigma_z \cdot \sigma_y) \exp(-h^2/(2\sigma_z^2)),$$

where $\chi_{(x,y)}$ is the ground level Pb concentration (g/cm^3) at the location x,y , q is the smelter Pb emissions (g/s), U is the mean wind speed in x direction (km/h), h is the effective stack height (m). σ_z and σ_y are the standard deviation in z y directions respectively. To reduce this model to one single dimension, these two parameters were expressed as a function of the main direction x : $\sigma_z = I_z \cdot x$, $\sigma_y = I_y \cdot x$ where I_z is a constant value and $I_y = 1.76$ (Csanady 1973).

In a first step, we retained for h and I_z the values proposed by Goodarzi et al. (2002). I_z and h parameters were fixed respectively at 0.05 and 100 m. Atmospheric emissions for Pb (q) were initialized using recorded data from the Murdochville station. In a second step we adjusted the model parameters according to the measured Pb concentrations in humus and tree - rings using non-linear regression procedures (PROC NLIN).

5. Results

5.1. Descriptive statistics

Mean ring length was 1.22 mm and missing or double rings were lower than 2 % for the 1945-2000 period. For the analyzed tree - rings, the detection limit of the method (DLM)

for Pb, as determined by ICP-MS was 0.001 mg/kg. DLM was 2.6 mg/kg for humus analyses. RSD were 1.44 and 0.84 % for tree - rings and humus respectively.

Mean Pb concentrations in tree - rings ranged between 0.02 and 0.5 mg/kg (table 1). Pb content was significantly higher in humus samples than in tree-rings. Enrichment factor between humus and tree-ring were almost 1500 depending on the distance classes. For the 1970 – 2000 period, Pb concentrations in tree - rings and humus increased with decreasing distance from the smelter. This pattern was more pronounced during the 1980 – 1990 period and disappeared progressively before and later suggesting a close relation with the smelting activities (table 1). The low background values observed in 1960 for all classes suggested a time – delay mechanism between emissions and tree - ring fixation. Humus concentrations were correlated primarily with those recorded in tree - ring for the smelter activity period. Spearman correlation coefficients calculated between humus and tree – rings concentrations were -0.17, -0.04, 0.67, 0.67, 0.45, 0.43 for the 1950, 1960, 1970, 1980, 1990 and 2000 periods.

5.2. Temporal pattern

Close to the smelter, Pb concentrations in tree - rings were related to the historical smelter emissions with a 15-years time delay (table 2). For the 3 distance classes were tree were influenced by the smelter emissions, the AIC model selection procedure retained this time interval as the most significant among the set of potential time-delay periods tested. Lead concentrations in tree - rings were well related to smelter emissions for trees located within a 40 km distance from smelter. Faraway, emissions did not explain observed Pb concentrations.

5.3. Spatial pattern

Lead concentrations in tree-rings formed during the smelting activity period may be explained primarily by the dispersion of atmospheric pollutants coming from the smelter (table 3). The dispersion variable W appeared in models between 1970 and 2000 with a positive sign of the parameter estimated. During this period, the spatial location of trees relative to the smelter explained the observed Pb concentrations. Trees located downwind and close to the stack presented the higher Pb concentrations. Control rings formed before the smelting activity period did not exhibit this relation with the W variable. Concentrations increased with elevation and were negatively correlated with the slope for 2 distinct periods (1950 and 1980) suggesting an effect of site related variables.

5.4. Spatiotemporal modelling

The diffusion model produced a good fit of the humus Pb concentrations (table 4) and predicted values were close to those observed (Figure 1; Spearman correlation coefficient $R = 0.87$, $P < 0.001$). Tree-rings Pb concentrations were closely adjusted for the smelter activity period (table 4 ; $R > 0.6$, $P < 0.0001$, for the 1970-1990 period). The model was unable to predict measured concentrations in tree - rings with a sufficient accuracy for the pre-smelter activity period ($R < 0.1$, $P = 0.8$, for the 1950-1960 period). Model adjustment decreased for the recent time period. Correlation coefficient calculated for predicted and observed values was close to 0.3 in 2000. However, diffusion model fitted the 2000 Pb concentrations with a sufficient accuracy ($F = 9.48$, $p < 0.0001$). Progressive disappearance of the point source diffusion pattern coincided with decreasing smelter emissions. Diffusion model applied to the whole area showed the expansion – regression pattern of the Pb contamination. Area with tree-rings Pb concentrations higher than 0.2 mg/kg increased during the 1970-1980 period and decreased strongly after

(Figure 2). In 2000 Noranda Inc. reduced their smelting activities which result in lower atmospheric releases. At the opposite, heavy metals emissions were high in 1970 as reported by historical governmental particulate emissions data. However, the two 0.2 mg/kg ellipsoids were spatially close one to the other for these two time periods.

6. Discussion

A clear spatiotemporal contamination pattern was highlighted. Pb concentrations were higher close to the smelter and for rings formed during the smelter activity period. Authors have suggested that tree-ring analyses may not reveal contamination history (Smith and Shortle 1996, Bindler et al. 2004). Radial mobility of metals in stems and physiological differences between heartwood and sapwood could significantly mask relations between soil chemistry and tree - ring concentrations (Watmough 1997). At the opposite, many other field studies confirmed the close relation between tree - rings and soil chemistry (e.g. Savard et al. 2006a). Pb mobility, at the opposite of nutrient elements such as Ca, is low and translocation is normally reduced in black spruces (Cutter and Guyette 1993, Watmough 1999) and we hypothesized that translocation mechanisms could not explain our results alone.

Studies report a direct correlation between smelter emissions and Pb content in tree - ring (Kashuba-Hockenberry et al. 1994). However, some authors have documented that metals in soils could be strongly fixed as organo-metallic sites resulting in a long-term retention in organic soil layers as well as in roots (Turpeinen et al. 2000). It seems difficult to explain our results if Pb is totally trapped in soil organic layers. The relation between humus concentrations, smelter emissions and tree – ring concentrations, argue for a partial liberation of Pb trapped in organic soils layers a roots uptake and tree – rings

translocation (Hermle et al. 2006). Despite the good metal retention capacity of organic matter, a continuous metal input provided by smelter emissions saturates binding sites and reduces the soil retention capacity (Stevenson, 1994). Lead could migrate down into deeper mineral soil layers and could be bioavailable (Watmough et al. 2005). Authors have suggested that humus and litter could act as a buffer and consequently a time – delay could occur between atmospheric deposition and tree biodisponibility (Wang and Gaboury 1997). Our results and those obtained by Savard et al. (2006a) support the hypothesis that a time delay occurs between emissions and tree responses.

In this study we did not control for the soil organic matter content and pH that could determine the metal bioavailability (Badawy et al. 2002). However, we hypothesised that the lead spatiotemporal pattern observed in tree-rings could not be determined by these parameters only. Site selection process retained sites with similar soil characteristics to reduce this bias. Moreover, taking into account the soil characteristics could increase the power of models.

Migration processes could lead to contaminant removal in forest ecosystems and could induce environmental risks (Watmough et al. 2005). We hypothesized that concentration decreases observed in tree - rings are related to a natural attenuation of the contamination. Future researches could focus on the heavy metal releases and assess environmental risks.

7. Acknowledgements

We are greatly indebted to M. Aubert, B. Cherbuy, O. Ndzangou and R. Ouimet, for field work. We also thank R. Rodrigues for technical assistance and their helpful collaboration. Funding was provided by the U.S.D.A. Forest Service, the Ministère des Ressources Naturelles et de la Faune du Québec and a NSERC grant to M. R. LaFlèche.

8. References

- Aznar J.-C., Richer-Laflèche M., Bégin C., Marion J., 2007. Mining and smelting activities produce anomalies in tree-growth patterns (Murdochville, Québec). In press, Water Air and Soil Pollution, doi: 10.1007/s11270-007-9472-3.
- Badawy S.H., Helal M.I.D., Chaudri A.M., Lawlor K., McGrath S.P., 2002. Soil solid-phase controls lead activity in soil solution. Journal of Environmental Quality 31, 162-167.
- Bélanger N., Côté B., Courchesne F., Fyles J.W., Warfvinge P., Hendershot W.H., 2002. Simulation of soil chemistry and nutrient availability in a forested ecosystem of southern Québec - I. Reconstruction of the time-series files of nutrient cycling using the Makedep model. Environmental Modelling & Software 17, 427-445.
- Bindler R., Renberg I., Klaminder J., 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, 173-183.
- Bourque P.-A., Brisebois D., Malo M., 1995. Gaspé Belt, in: Williams H. (Ed.), Chapter 4: Geology of the Appalachian-Caledonian Orogen in Canada and Greenland. Geological Society of America, geology of North America F-1, 316-351.
- Canadian Environmental Protection Act, 1999. Priority substances list assessment report: Releases from primary and secondary copper smelters and copper refineries. Releases from primary and secondary zinc smelters and zinc refineries., Health Canada and Environnement Canada, Hull, Quebec, Canada.
- Cook E.R., Holmes R.L. 1984. Program ARSTAN User's Manual. Lab Tree Ring Research, Tucson, Arizona.

- Csanady G.T., 1973. Turbulent Diffusion in the Environment. Geophysics and Astrophysics Monographs, D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, The Netherlands and Boston, MA.
- Cutter B.E., Guyette R.P., 1993. Anatomical, chemical, and ecological factors affecting tree species choice in dendrochemistry studies. *Journal of Environmental Quality* 22, 611-619.
- Desponts M., Brunet G., Bélanger L., Bouchard M., 2004. The eastern boreal old-growth balsam fir forest: a distinct ecosystem. *Canadian Journal of Botany* 82, 830-849.
- Dudka S., Adriano D.C., 1997. Environmental impacts of metal ore mining and processing: A review. *Journal of Environmental Quality* 26, 590-602.
- Fritts H.C., 1976. Tree - rings and Climate, Academic Press, New York, NY.
- Goodarzi F., Sanei H., Labonte M., Duncan W.F., 2002. Sources of lead and zinc associated with metal smelting activities in the Trail area, British Columbia, Canada. *Journal of Environmental Monitoring* 4, 400-407.
- Hagemeyer J., Lülfsmann A., Perk M., Breckles S.W., 1992. Are there seasonal variations of trace element concentrations (Cd, Pb, Zn) in wood of *Fagus* trees in Germany ? *Vegetatio* 101, 55-63.
- Hermle S., Gunthardt-Goerg M.S., Schulin R., 2006. Effects of metal-contaminated soil on the performance of young trees growing in model ecosystems under field conditions. *Environmental Pollution* 144, 703-714.
- Holmes R.W., 1992. Dendrochronology Program Library, Instruction and Program Manual (January 1992 up-date). Laboratory of Tree-Ring Research, University of Arizona, Tucson, AR.

- Johnson D., MacDonald D., Hendershot W., Hale B., 2003. Metals in Northern Forest Ecosystems: Role of Vegetation in Sequestration and Cycling, and Implications for Ecological Risk Assessment. *Human and Ecological Risk Assessment* 9, 749-766.
- Kashuba-Hockenberry L.A., DeWalle D.R., Shortle W.C., Smith K.T., Minocha R., Lawrence, G. B., David M.B., 1994. Dendrochemical response to soil liming in scarlet oak. *Canadian Journal of Forest Research* 24, 564-567.
- Leblanc F., Robitaille G., Rao D.N., 1976. Biological response of lichens and bryophytes to environmental pollution in the Murdochville copper mine area, Québec. *Journal of the Hattori Botanical Laboratory* 38, 405-433.
- Newhook R., Hirtle H., Byrne K., Meek M.E., 2003. Release from copper smelters and refineries and zinc plants in Canada: human health exposure and risk characterization. *The Science of the Total Environment* 301, 23-41.
- Patrick G.J., Farmer J.G., 2006. A stable lead isotopic investigation of the use of sycamore tree - rings as a historical biomonitor of environmental lead contamination. *Science of the Total Environment* 362, 278-291.
- SAS Institute Inc. 2001. SAS software. Version 8.2. SAS Institute Inc., Cary, NC.
- Savard M.M., Bégin C., Parent M., Marion J., Smirnof A., 2006a. Dendrogeochemical distinction between geogenic and anthropogenic emissions of metals and gases near a copper smelter. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 6, 237–247.
- Savard M.M., Bonham-Carter G.F., Banic C.M., 2006b. A geoscientific perspective on airborne smelter emissions of metals in the environment: an overview. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 6, 99–109.
- Smith, K.T., Shortle, W.C., 1996. Tree biology and dendrochemistry, in: Dean J.S. et al. (Eds.), *Tree Rings, Environment, and Humanity*. Radiocarbon, Tucson, pp. 629-635.

- Stevenson F.J., 1994. Humus chemistry: genesis, composition, reactions. 2nd ed. John Wiley, New York. p.496.
- Suchara I., Sucharova J., 2002. Distribution of sulphur and heavy metals in forest floor humus of the Czech Republic. Water, Air, and Soil Pollution 136, 289-316.
- Sutton O.G., 1953. Micrometeorology, McGraw-Hill Book Company, New York, NY.
- Szopa, P.S., McGinnes, E.A., Pierce, J.O., 1973. Distribution of lead within the xylem of trees exposed to air-borne lead compounds. Wood Science 6, 72–77.
- Turpeinen R., Salminen J., Kairesalo T., 2000. Mobility and bioavailability of lead in contaminated boreal forest soil. Environmental Science and Technology 34, 5152-5156.
- Wang E.X., Gaboury B., 1997. Fate and transport of contaminant lead in spodosols: A simple box model analysis. Water, Air, and Soil Pollution 95, 381-397.
- 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., Hutchinson T.C., Dillon P., 2005. Lead dynamics in the forest floor and mineral soil in south-central Ontario. Biogeochemistry 71, 43-68.

9. Tables

Table 1. Pb concentrations on 4 distance classes. Concentrations \pm standard errors for tree-rings and humus are in $\mu\text{g}/\text{Kg}$ and mg/Kg respectively. N is the number of tree and humus samples used within each distance classes.

		Distance classes (km)			
		0-10	10-20	20-40	> 40
Tree-rings	N	8	19	7	4
	1950	57 \pm 33	42 \pm 9	45 \pm 23	19 \pm 5
	1960	35 \pm 8	56 \pm 17	40 \pm 12	36 \pm 13
	1970	232 \pm 82	105 \pm 34	67 \pm 19	63 \pm 34
	1980	548 \pm 217	165 \pm 44	193 \pm 62	78 \pm 13
	1990	527 \pm 264	204 \pm 48	267 \pm 72	60 \pm 8
	2000	271 \pm 130	108 \pm 22	86 \pm 29	60 \pm 24
Humus	N	11	41	29	21
		498 \pm 118	124 \pm 14	70 \pm 9	51 \pm 6.5

Table 2. Relationships between tree-ring Pb concentrations and the set of explanatory variables for the 4 distance classes. Models retained for each time period. Results are from loglinear regressions (PROC GENMOD in SAS, with log link function and Poisson error distribution). Signs of the parameters estimated are shown. Parentheses indicated non significant parameters at the 0.05 level. The number of asterisks indicated level of significance.

Distance classes (km)	0 – 10	10 - 20	20 - 40	40 – 60
N	8	19	7	4
Temperature				(+)
Smelter emissions with 15-y time delay	+ , *	+ , *	+ , *	+ , *

N = subject number ; * P < 0.05

Table 3. Relationships between Pb concentrations and the set of explanatory variables for 6 time periods. Models retained for each time period. Results are from loglinear regressions (PROC GENMOD in SAS, with log link function and Poisson error distribution). Signs of the parameters estimated are shown. Parentheses indicated non significant parameters at the 0.05 level. The number of asterisks indicated levels of significance.

	1950	1960	1970	1980	1990	2000
W		+ , **	+ , ***	+ , ***	+ , ***	+ , ***
Z		+ , *	+ , *	+ , ***	(+)	
Slope	- , *		- , *			

N = 38; * P < 0.05; ** P < 0.01; *** P < 0.001; **** P < 0.0001.

Table 4. Diffusion model adjustment for tree - ring and humus Pb concentrations. N is the number of sites considered. F-statistics and associated P-values are from non-linear regressions.

	F	P
tree – rings (N=38)		
1950	0.22	0.64
1960	0	0.95
1970	27.25	****
1980	70.85	****
1990	22.81	****
2000	9.48	***
Humus (N=102)		
	453.83	****
*** P < 0.001 ; **** P < 0.0001		

10. Figure legends

Figure 1. Relation between observed and predicted Pb concentrations in humus. Predicted values are from a diffusion model (N=102).

Figure 2. Spatiotemporal pattern for Pb in tree - rings. Isolines are the 0.2 mg/kg contour predicted by the model at each date. Circles are the sites sampled, triangle is the smelter.

Figure 1.

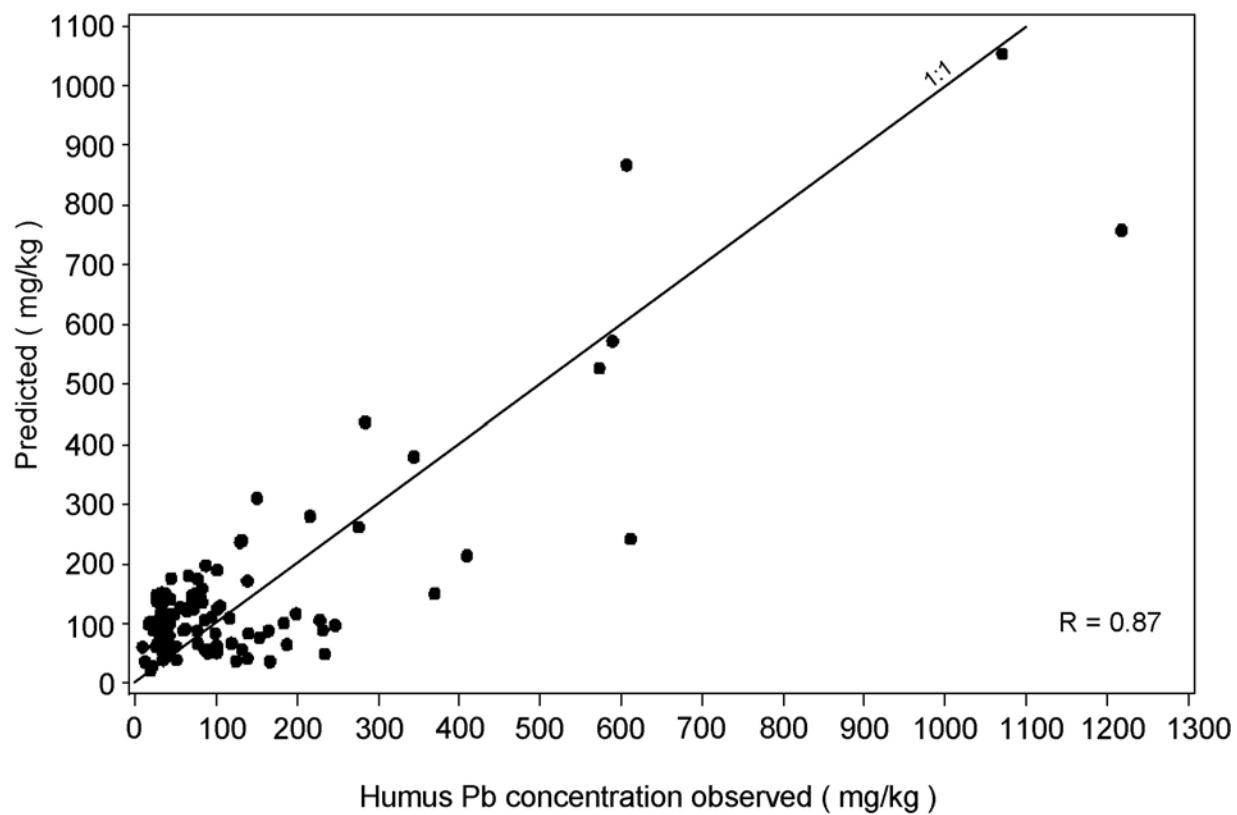


Figure 2.

