

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC  
INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
CENTRE EAU TERRE ENVIRONNEMENT

**PERSPECTIVE SPATIO-TEMPORELLE ET IMPACTS DES  
CONTAMINANTS ATMOSPHÉRIQUES D'ORIGINE DIFFUSE SUR LES  
FORÊTS PÉRIURBAINES DU SUD-EST DU CANADA: UNE APPROCHE  
DENDROGÉOCHIMIQUE**

Par

**Annick DOUCET**

Thèse présentée pour l'obtention du grade de *Philosophiae Doctor* (Ph.D.)  
en Sciences de la Terre

Jury d'évaluation

|                          |  |
|--------------------------|--|
| Examinatrice externe     | Valérie Daux<br>Laboratoire des Sciences du Climat et<br>de l'Environnement              |
| Examineur externe        | Pierre Bernier<br>Centre de foresterie des Laurentides du Service<br>canadien des forêts |
| Examineur interne        | Daniel Houle<br>Ministère des ressources naturelles et<br>de la faune du Québec          |
| Examineur interne        | Jason Ahad<br>Commission Géologique du Canada  |
| Directrice de recherche  | Martine M. Savard<br>Commission Géologique du Canada                                     |
| Codirecteur de recherche | Christian Bégin<br>Commission Géologique du Canada                                       |



## RÉSUMÉ

Les registres continus d'émissions de polluants existants pour le nord-est de l'Amérique du Nord couvrent une très courte période (15 à 20 ans) relativement à la durée de l'ère industrielle (depuis 1850). Ainsi, il s'avère pertinent de chercher à développer des approches qui permettent soit de reconstituer les changements relatifs à l'accumulation des polluants dans l'environnement sur les derniers 150 ans, soit de déduire ces changements en reconnaissant leurs effets. Conséquemment, cette étude vise à reconstituer l'historique des effets de la pollution diffuse en milieu périurbain à l'aide de systèmes d'archives naturelles à haute résolution temporelle, c'est-à-dire en combinant la dendrochronologie et la géochimie.

L'historique de la pollution atmosphérique diffuse du secteur nord de l'Axe industriel Windsor-Québec a été reconstitué pour l'intervalle 1840 à 2007 grâce à la combinaison unique de plusieurs indicateurs dendrogéochimiques dont les valeurs isotopiques du carbone ( $\delta^{13}\text{C}$ ), de l'oxygène ( $\delta^{18}\text{O}$ ), de l'azote ( $\delta^{15}\text{N}$ ) et du plomb ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ,  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) ainsi que les concentrations en aluminium, en arsenic, en calcium, en cadmium, en zinc et en plomb. Ces analyses ont été effectuées sur cinq peuplements forestiers présents dans les régions périurbaines des villes de Québec (Qc) et de Montréal (Qc), et de la Baie-Georgienne (On).

Le travail de recherche a permis de réviser le protocole de préparation des échantillons de bois pour l'analyse des concentrations et des isotopes de l'azote (Article 1), un domaine de recherche actuellement en pleine expansion. Cette étude propose aussi une approche statistique permettant de séparer les effets naturels (conditions climatiques) des impacts dus à la contamination anthropique sur la géochimie et peut être la physiologie de l'arbre (Articles III & IV). L'application de ces avancées scientifiques a permis de porter un nouveau regard sur les séries dendroisotopiques subséquentement produites (Articles II, III & IV).

Les valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  élevées dans les cernes de croissance ont permis d'identifier la combustion des charbons comme étant la source principale d'émission d'oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) de la fin du 19<sup>e</sup> siècle aux années 1950. À partir de cette décennie, la diminution des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes indique que les rejets atmosphériques du secteur des transports ont constitué la source dominante d'émissions de  $\text{NO}_x$ . Les valeurs Ca/Al dans les cernes de croissance indiquent qu'une acidification des sols aurait pu se produire conjointement à l'appauvrissement des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  enregistrées dans les peuplements étudiés. La modélisation des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  et des conditions climatiques a révélé que la pollution atmosphérique diffuse a marqué l'assimilation du carbone par les arbres de tous les sites étudiés en augmentant leurs valeurs  $\delta^{13}\text{C}$ . La même approche statistique appliquée aux valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  dans les cernes a

démontré que la pollution de l'air a influencé l'assimilation de l'oxygène des arbres des sites de Montréal et de la Baie-Georgienne en provoquant un appauvrissement d'une partie de leurs séries de valeurs  $\delta^{18}\text{O}$ . Les concentrations et les rapports isotopiques du plomb (rapports  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  élevés) ont indiqué que la source dominante du plomb pour la période précédant les années 1920 était la combustion des charbons du nord-est Américain. Cette source a ensuite graduellement été dominée par le plomb émanant de la combustion de l'essence avec des additifs au plomb, entre les années 1920 et 1980 ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  plus faibles). La décroissance des concentrations du plomb dans les cernes entre ~1985 et 2007 est principalement liée au retrait progressif de l'essence avec additifs au plomb dans les années 1980. Depuis cette période, les émissions du plomb anthropique pourraient provenir notamment d'un mélange entre la combustion des charbons du nord-est Américain (rapports  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  élevés) et des produits recyclés contenant du plomb. Les valeurs isotopiques du plomb dans les arbres ont aussi démontré que la pollution de l'air provenant des États-Unis est présente à la Baie-Georgienne et à Montréal. Les métaux étudiés ne montrant aucun signe particulier de mobilité radiale à travers les cernes ont indiqué que la pollution atmosphérique, principalement rejetée par le secteur industriel, a graduellement augmenté depuis le début du 20<sup>e</sup> siècle. Déjà présente en quantité assez élevée en ~1930 pour avoir une incidence sur les comportements physiologiques des arbres (valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$ ), la pollution atmosphérique diffuse a atteint des sommets entre ~1960 et ~1985. L'application de lois environnementales plus sévères dans les années 1970 et 1980 a ensuite provoqué une rapide diminution des rejets métalliques émis par le secteur industriel dès le milieu des années 1980. La combinaison de tous les résultats a démontré que la pollution en provenance des États-Unis est plus présente au sud-ouest du Corridor.

Ce projet de recherche établit que plusieurs espèces arborescentes sont, de façon contrastée, sensibles à la pollution atmosphérique diffuse émise par de multiples sources. Cette recherche apporte aussi de nouvelles connaissances sur la capacité des espèces étudiées à préserver la distribution originale des métaux dans leurs tiges. Avant tout, il est démontré que les espèces arborescentes sont utiles pour reconstituer l'historique des changements de la qualité de l'air et que la combinaison de multiples indicateurs dendrogéochimiques permet de dresser un portrait réaliste et à long terme des changements du comportement de l'arbre causés par la pollution de l'air, et ce, sur un vaste territoire.

## ABSTRACT

Continuous records of atmospheric pollutants for northeastern America only cover periods of time between 15 to 20 years that are short relatively to the industrial period, which covers the last 150 years. Therefore, it is pertinent to develop approaches that could allow to reconstruct the changes caused by the accumulation of pollutants in the environment for the last centuries or to infer those changes by identifying their effects. In consequence, this study addresses the historical reconstruction of diffuse pollution effects of peri-urban areas with natural archive systems of high temporal resolution, more precisely by combining dendrochronology and geochemistry.

The scientific approach of the project aimed at reconstructing the past changes in diffuse atmospheric pollution of the northern part of the Windsor-Québec City Corridor from 1840 to 2007. The methodology integrated multiple tree-ring geochemical indicators including isotopic values of carbon ( $\delta^{13}\text{C}$ ), oxygen ( $\delta^{18}\text{O}$ ), nitrogen ( $\delta^{15}\text{N}$ ) and lead ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ,  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) and concentrations of aluminum, arsenic, calcium, cadmium, zinc and lead. Those analyses were performed on five tree stands growing in the peri-urban area of Québec, Montréal (Qc) and the Georgian Bay (On).

This research project has revised the protocol of wood pretreatment required to analyze the nitrogen concentrations and isotope values (Paper I), an expanding field in environmental research. But most importantly, this research suggests a statistical approach to separate the natural effects (climatic conditions) from the impacts of anthropogenic contamination on the geochemistry and possibly the physiology of trees (Papers III & IV). Applying these scientific advances allows to look at the subsequently produced dendroisotopic series from a new angle (Papers II, III & IV).

The relatively high tree-ring  $\delta^{15}\text{N}$  values between 1880 and 1950s identified the intense production and consumption of coal in northeastern America as the main source of nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ). Then, the depleted tree-ring  $\delta^{15}\text{N}$  values of the post-1950s proposed that  $\text{NO}_x$  emitted by car exhausts became the main source of nitrogen. The tree-ring Ca/Al ratios reveal that soil acidification may have occurred simultaneously to the depletion of the  $\delta^{15}\text{N}$  values of the studied stands. Modelling the  $\delta^{13}\text{C}$  values with climatic parameters showed that diffuse atmospheric pollution affected the foliar assimilation of carbon by all studied trees, increasing their tree-ring  $\delta^{13}\text{C}$  values. Applying the same statistical approach to the tree-ring  $\delta^{18}\text{O}$  values showed that air pollution affected the assimilation of oxygen by trees at the Montréal and Georgian Bay sites, depleting their  $\delta^{18}\text{O}$  values in a portion of the isotopic series. Tree-ring lead

concentrations and isotope ratios (high  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios) indicated that the primary anthropogenic source of lead along the Windsor-Québec City Corridor first originated from the combustion of northeastern American coal. This lead source was progressively replaced by combustion of leaded gasoline (low  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios) between the 1920s and 1980s. The decrease of lead concentrations from ~1985 to 2007 was mainly caused by the progressive phasing out of leaded gasoline in the 1980s. Then, the lead sources of those later years could derive mainly from northeastern coal combustion (high  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios) and burning of lead coming from recycled material. Tree-ring metal concentrations that do not show evidence of radial mobility revealed that air pollution, mainly emitted by the industrial sector, gradually increased since the beginning of the 20<sup>th</sup> century. The concentration of air pollution was high enough in the ~1930 to have influenced the physiological behavior of trees ( $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values), but reached the highest concentrations between ~1960 and ~1985. As a result of the application of new regulations on pollution emissions between the 1970s and 1980s, atmospheric pollution emitted by the industrial sector rapidly decreased since the mid 1980s. Combining all results showed that atmospheric pollution along the Windsor-Québec City Corridor is transported by the dominant wind from the southwest to the northeast. Consequently, tree-ring indicators showed that air pollution from United States is more important in the south-west part of the Corridor.

This study confirms that several tree species, in a distinct way, are sensitive to diffuse atmospheric pollution emitted by multiple sources. This research project also provides new insights into the performance of the studied trees for recording the original metal distribution in their stems. Above all, this study shows that trees can serve to reconstruct the past air quality changes and it underlines the fact that the combination of several geochemical indicators is essential to provide a realistic picture of the long-term changes in the tree behavior induced by air pollution, and this, on a large territory.

## REMERCIEMENTS

Je remercie de tout cœur ma directrice de recherche, Dr. Martine M. Savard, pour avoir cru en moi tout au long de ce projet. Malgré sa lourde charge de travail, elle a toujours été disponible pour discuter avec moi, porter un regard critique sur mes travaux, m'encourager à persévérer et me faire partager sa passion pour la science. Elle a su bien m'encadrer dans l'exécution de mes recherches, tout en me laissant la liberté nécessaire pour les accomplir.

Je remercie aussi chaleureusement mon codirecteur de recherche le Dr. Christian Bégin pour ses conseils avisés et son support tout au long de ces quatre années. C'est grâce à lui que j'ai pu faire partie d'une si belle et compétente équipe. Merci.

Un gros gros merci à Joëlle Marion, alias « Fée Maraine! » Merci pour m'avoir enseigné les ficelles du métier de dendrogéochimiste, d'avoir eu la patience de répondre à toutes mes questions, des plus insignifiantes aux plus ardues, de m'avoir accompagnée sur le terrain et d'avoir jeté un regard critique sur mes travaux.

Merci à Anna Smirnoff et Marc Luzincourt pour m'avoir accueillie au Delta-Lab. Je remercie Anna de m'avoir accordé patience et confiance. Grâce à elle, les spectromètres m'impressionnent beaucoup moins. Je remercie Marc pour nos nombreuses discussions allant de la fonctionnalité du broyeur mécanique au bon goût du rhum haïtien.

Je les remercie particulièrement tous les cinq pour leurs qualités humaines et leur générosité. C'est grâce à chacun d'eux que j'ai pu mener à bien mes travaux de recherche.

Je remercie également l'ensemble des techniciens de l'INRS-ETE et tout particulièrement Pauline Fournier, Michelle Bordeleau, Stéphane Prémont et René Rodrigue pour leur aide, que ce soit pour m'avoir montré le fonctionnement de l'ICP-MS, analysé certains de mes échantillons ou aidé à améliorer un protocole de concentration.

Merci aussi à Salaheddine El-Adlouni, Taha B.M.J. Ouarda, Erwan Gloaguen et Antoine Nicault pour leur enseignement et leurs conseils utiles pour réaliser les parties statistiques de cette étude.

Les articles découlant de ce projet de recherche ont aussi été améliorés suite aux conseils et remarques de plusieurs personnes. Je les remercie.

Je remercie aussi Valérie Daux, Pierre Bernier, Daniel Houle et Jason Ahad d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Vos conseils seront appréciés.

La concrétisation de ce projet a été rendue possible grâce au financement de Ressources Naturelles Canada et du Centre de Recherches en Science Naturelles et Génie du Canada. La collaboration de Parcs Canada, de l'Arboretum Morgan et du ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs qui nous ont donné accès aux zones forestières étudiées a aussi été cruciale dans la réalisation de ces travaux de recherche.

La thèse est souvent preneuse de temps et nous amène parfois à négliger les gens qui nous entourent. C'est pourquoi mes derniers remerciements, mais non les moindres, sont destinés à mes amis et à ma famille. Ceux-ci ont su me soutenir, m'encourager, me faire rire, m'écouter et m'endurer dans les moments d'incertitudes et de doute. Ils ont aussi été à mes côtés pour partager les moments de joie et de réussite. Un merci très précieux à ma famille qui a cru en moi et a été mon inspiration pour traverser ces dernières années avec détermination. Je remercie également Anne, Annie, Antoine, Bastien, Ève, les nombreuses Geneviève (Cool, Mercier et Ouellet), Isabeau, Jeff, Jess, les multiples Jo (Jo, Jack et Chevrier), Johan, Louis-C, Marie-Christine, Marc, Marko, Patrice, Phanie et Virginie. Merci aussi à tous ceux que j'ai oubliés, ils sauront se reconnaître.

Mes plus sincères remerciements à Volodia. Merci pour ton soutien, tes encouragements, ta patience et ta compréhension. C'est grâce à toi que mon régime alimentaire n'a pas trop souffert en ces derniers temps de rédaction et qu'un sourire quotidien s'est dessiné sur mon visage! Merci de m'avoir tenu la main jusqu'aux derniers mots de cette thèse. Merci.



# TABLE DES MATIÈRES

|                          |      |
|--------------------------|------|
| TABLE DES MATIÈRES ..... | ix   |
| LISTE DES TABLEAUX ..... | xiii |
| LISTE DES FIGURES.....   | xvii |

## Section 1 – Introduction Générale

---

|   |    |
|---|----|
| 1.1. La pollution atmosphérique.....  | 3  |
| 1.2. L'arbre : archive naturelle de la pollution atmosphérique .....                      | 6  |
| 1.2.1. La dendrogéochimie et les processus biologiques de l'arbre .....                   | 7  |
| 1.2.1.1. Formation des cernes de croissance.....  | 7  |
| 1.2.1.2. Les isotopes.....  | 8  |
| 1.2.1.3. Processus biologiques des arbres et composition géochimique dans les cernes..... | 10 |
| 1.2.1.4. Application de la dendrogéochimie aux études environnementales.....              | 13 |
| 1.3. Objectifs de l'étude .....   | 18 |
| 1.3.1. Les sites d'étude.....   | 19 |
| 1.3.2. La méthodologie.....   | 23 |

## Section 2 – Synthèse des Résultats

---

|  |    |
|--|----|
| 2.1. Patrons de croissance et perturbations environnementales.....           | 29 |
| 2.2. Indentification des contaminants anthropiques d'azote et de métaux..... | 38 |
| 2.2.1. Principales sources anthropiques d'azote .....                        | 38 |
| 2.2.2. Principales sources anthropiques du plomb .....                       | 42 |
| 2.2.3. Sources de contaminants métalliques.....                              | 49 |
| 2.3. Impact de la pollution atmosphérique sur les peuplements.....           | 60 |
| 2.3.1. Approche statistique .....  | 60 |
| 2.3.2. Assimilation du carbone et de l'oxygène .....                         | 62 |
| 2.4. Tendances spatio-temporelles.....                                       | 68 |

## Section 3 – Les Articles

---

|  |    |
|--|----|
| 3.1. Article I – Is wood pre-treatment essential for tree-ring nitrogen concentration and isotope analysis?..... | 73 |
| Abstract .....   | 76 |
| 1. Introduction.....   | 77 |

|   |            |
|---|------------|
| 2. Experimental.....  | 79         |
| 2.1. Study sites .....  | 79         |
| 2.2. Materials .....  | 80         |
| 2.3. Protocol.....  | 80         |
| 2.4. N concentration and N-isotope ratio analyses .....   | 82         |
| 3. Results and discussion .....   | 83         |
| 3.1. Nitrogen concentrations.....   | 83         |
| 3.2. Nitrogen isotope values .....  | 86         |
| 4. Conclusions.....   | 88         |
| Acknowledgements.....   | 89         |
| References.....   | 89         |
| <b>3.2. Article II – Tree-ring <math>\delta^{15}\text{N}</math> values to infer air quality changes at regional scale .....</b> | <b>95</b>  |
| Abstract.....   | 98         |
| 1. Introduction.....  | 99         |
| 2. Materials and methods.....   | 101        |
| 2.1. Study site .....   | 101        |
| 2.2. Air quality at the study site.....   | 101        |
| 2.3. Sample preparation and analyses.....   | 103        |
| 2.3.1. Sampling of trees and sample preparation .....   | 103        |
| 2.3.2. Geochemical analyses and data treatment.....   | 103        |
| 3. Results .....  | 105        |
| 3.1. Nitrogen concentrations in tree rings.....   | 105        |
| 3.2. Nitrogen isotope ratios in tree rings and soil horizons, and tree-ring Ca/Al ratios .....                                  | 106        |
| 4. Discussion .....   | 108        |
| 4.1. Physiological influence on the tree-ring nitrogen concentration series .....   | 108        |
| 4.2. Tree-ring $\delta^{15}\text{N}$ series in the Québec site – a record of anthropogenic effects.....                         | 110        |
| 4.3. Anthropogenic perturbations of the N cycle – A regional picture .....  | 113        |
| 5. Conclusions.....   | 115        |
| Acknowledgements.....   | 116        |
| References.....   | 116        |
| <b>3.3. Article III – A multiproxy approach to detect past atmospheric pollution.....</b>                                       | <b>125</b> |
| Abstract.....   | 128        |
| 1. Introduction.....  | 129        |
| 2. Study site and air quality.....  | 130        |
| 3. Materials and methods.....   | 132        |
| 3.1. Sampling of trees and sampling preparation .....   | 132        |
| 3.2. Geochemical analyses and data treatment .....  | 133        |

|  |            |
|--|------------|
| 3.2.1. Tree-ring oxygen and carbon isotope ratios .....  | 133        |
| 3.2.2. Tree-ring and soil metal concentrations.....  | 134        |
| 3.2.3. Statistical approach .....  | 135        |
| 4. Dendrogeochemical results and discussions .....   | 136        |
| 4.1. The $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ results.....  | 136        |
| 4.2. Metal concentrations .....  | 142        |
| 4.2.1. The Ca/Al ratios.....   | 142        |
| 4.1.2. The cadmium, zinc and arsenic concentrations.....   | 143        |
| 5. Conclusions.....  | 147        |
| Acknowledgements.....  | 149        |
| References.....  | 149        |
| 3.4. <b>Article IV – Combining tree-ring carbon, oxygen and lead isotope and metal concentrations to reconstruct peri-urban atmospheric pollution.....</b> | <b>159</b> |
| Abstract.....  | 162        |
| 1. Introduction.....   | 162        |
| 2. Materials and methods.....  | 164        |
| 2.1. Selected sites.....   | 164        |
| 2.2. Sampling and sample preparation.....  | 166        |
| 2.3. Stable isotope analyses.....  | 167        |
| 2.4. Statistical approach for the treatment of the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ results.....  | 168        |
| 2.5. Metal concentrations and Pb isotope analyses.....   | 169        |
| 3. Results .....   | 169        |
| 3.1. Metal concentrations and Pb isotope ratios of trees and soils.....  | 169        |
| 3.2. the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values .....  | 175        |
| 4. Discussion .....  | 179        |
| 4.1. Spatio-temporal trends of metal concentrations and lead isotope ratios.....   | 179        |
| 4.2. Carbon and oxygen ratios.....   | 183        |
| 4. Conclusions.....  | 186        |
| Acknowledgements.....  | 187        |
| References.....  | 187        |

#### **Section 4 – Apport à la Recherche & Perspectives**

---

|  |     |
|--|-----|
| 4.1. La séparation de l'azote dans les cernes comme indicateur des effets de la pollution diffuse dans l'air.....        | 198 |
| 4.2. Les concentrations en métaux et les isotopes du plomb dans les cernes comme indicateur d'apports anthropiques ..... | 198 |

|  |            |
|--|------------|
| 4.3. La séparation des effets des conditions naturelles de ceux reliés à la pollution atmosphérique diffuse sur les cernes ..... | 201        |
| 4.4. Les avantages de combiner plusieurs indicateurs dendrogéochimiques.....   | 203        |
| 4.5. Perspectives de la recherche en dendrogéochimie .....   | 204        |
| <b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>  | <b>207</b> |

## **Section 5 – Les Annexes**

---

|   |            |
|---|------------|
| <b>ANNEXE I. PROCÉDURES ANALYTIQUES DE LABORATOIRE .....</b>  | <b>229</b> |
| 1.1. Analyse dans les cernes de croissance .....  | 229        |
| 1.1.1. Dendrochronologie .....  | 229        |
| 1.1.2. Sélection des arbres pour la dendrogéochimie.....  | 229        |
| 1.1.3. Préparation des échantillons pour les analyses dendrogéochimiques.....   | 230        |
| 1.1.4. Analyse des rapports des isotopes stables ( $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{18}\text{O}$ , $\delta^{15}\text{N}$ ) et des concentrations en azote ..... | 230        |
| 1.1.5. Analyse des éléments métalliques et isotopes du plomb .....  | 232        |
| 1.2. Protocole analytique des sédiments .....   | 234        |
| 1.2.1. Analyse du pH.....   | 234        |
| <b>ANNEXE II. RÉSULTATS GÉOCHIMIQUES OBTENUS POUR LES ARBRES ET LES SOLS.....</b>   | <b>235</b> |
| 2.1. Résultats obtenus pour les épinettes rouges du site de Québec.....   | 235        |
| 2.2. Résultats obtenus pour les hêtres du site de Montréal .....  | 248        |
| 2.3. Résultats obtenus pour les pins du site de Montréal.....   | 256        |
| 2.4. Résultats obtenus pour les hêtres du site de la Baie-Georgienne.....   | 263        |
| 2.5. Résultats obtenus pour les thuyas du site de la Baie-Georgienne .....  | 270        |
| 2.6. Résultats de la pédogéochimie de tous les sites .....  | 276        |

# LISTE DES TABLEAUX

## Section 1 – Introduction Générale

---

**Tableau 1.** Synthèse de la littérature, triée par ordre de parution, sur l'étude de la géochimie dans les cernes pour reconstituer la pollution atmosphérique ou pour étudier l'effet de la pollution de l'air sur les arbres en milieu naturel.....14

**Tableau 2.** Nombre d'analyses effectuées précédemment par la CGC-Q et au cours de ce projet de recherche (nombres en gras). ..... 24

## Section 2 – Synthèse des Résultats

---

**Tableau 3.** Identification des périodes durant lesquelles les valeurs isotopiques du carbone, de l'oxygène et de l'azote dans les arbres étudiés ont été exclues des séries moyennes. .... 34

**Tableau 4.** Tendances des éléments analysés dans les cernes des espèces forestières étudiées à chacun des sites pouvant être liées aux processus physiologiques. .... 50

**Tableau 5.** Articles sur les études dendrogéochimiques réalisées sur le bois des mêmes espèces arborescentes que celles étudiées dans ce projet. .... 54

## Section 3 – Les Articles

---

### Article I

**Table 1.** Previous studies on consequences of pre-treatments on the nitrogen concentrations and  $\delta^{15}\text{N}$  values of sapwood tree rings.....78

**Table 2.** Information summary (mean values, standard deviations and number of analyzed tree samples) of N concentrations and  $\delta^{15}\text{N}$  values for sapwood and heartwood sections of beech and red spruce trees for Control, Ext. I and Ext. II. Numbers in brackets represent the amount of tree-ring samples lost during Ext. II. ....82

**Table 3.** Paired two-tailed *t*-test results for tree-ring nitrogen isotopes ratios and concentrations of Control pre-treatment as function of Extraction types I (Ext. I) and II (Ext. II) applied to sapwood and heartwood sections. *P* values are significant at  $\alpha < 0.05^*$ . .... 86

### Article III

|   |     |
|---|-----|
| <b>Table 1.</b> Information summary for climatic and pollution models of tree-ring oxygen and carbon isotope variations based on meteorological parameters (total precipitation and maximum temperature) and an air pollution data (Canadian fossil fuel combustion in exajoules/year)..... | 138 |
| <b>Table 2.</b> Summary of the periods of change for the analyzed indicator series, and the interpretation in terms of historical events and potential sources.....   | 148 |

### Article IV

|   |     |
|---|-----|
| <b>Table 1.</b> Information summary for trees sampled for geochemical analyses. ....  | 167 |
| <b>Table 2.</b> Regression analysis of tree-ring $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of the 1880-81 to 1938-39 period, with the significant climatic parameters for the Mtl and GB sites.....                                | 178 |
| <b>Table 3.</b> Year-to-year correlation between tree-ring $\delta^{18}\text{O}$ values and meteorological parameters for calibration (1880-81 to 1938-39) and the modelled (1940-42 to 2006-07) periods based on the GLK coefficient (%). .... | 184 |

## Section 5 – Les Annexes

---

### Annexe II

|   |     |
|---|-----|
| <b>Tableau 1.</b> Valeurs $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ dans les épinettes rouges du site de Québec. Les cernes de mêmes années des trois arbres utilisés pour les analyses isotopiques ont été combinés entre 1840 et 1979. Les valeurs $\delta^{13}\text{C}$ (PIN_site) ont été corrigées pour retirer l'effet de l'appauvrissement des valeurs $\delta^{13}\text{C}$ et l'augmentation du $\text{CO}_2$ causé par les rejets industriels..... | 235 |
| <b>Tableau 2.</b> Valeurs $\delta^{15}\text{N}$ et concentrations d'azote dans les épinettes rouges du site de Québec. Les cernes de mêmes années des trois arbres utilisés pour les analyses isotopiques ont été combinés entre 1840 et 1979. ....   | 237 |
| <b>Tableau 3.</b> Concentrations métalliques des épinettes rouges du site de Québec. Les analyses ont été réalisées sur la combinaison des cernes de mêmes années des trois arbres étudiés.....   | 242 |
| <b>Tableau 4.</b> Valeurs isotopiques du plomb et rapports Ca/Mn et Ca/Al dans les épinettes rouges du site de Québec. Les analyses ont été réalisées sur la combinaison des cernes de mêmes années des trois arbres étudiés. ....  | 242 |
| <b>Tableau 5.</b> Largeur de cernes et croissance radiale indicée des épinettes rouges du site de Québec. La colonne intitulée « moyenne » représente la moyenne des trois arbres ayant servis  |     |

|   |     |
|---|-----|
| pour les études dendrogéochimiques et celle intitulée « site » correspond aux données moyennes des 30 arbres ayant servi à l'étude dendrochronologique. ....  | 243 |
| <b>Tableau 6.</b> Valeurs $\delta^{13}\text{C}$ corrigées et $\delta^{18}\text{O}$ dans les hêtres du site de Montréal. ....  | 248 |
| <b>Tableau 7.</b> Valeurs $\delta^{15}\text{N}$ et concentrations en azote dans les hêtres du site de Montréal. ....  | 249 |
| <b>Tableau 8.</b> Concentrations métalliques dans les hêtres du site de Montréal. Les analyses ont été réalisées sur la combinaison des cernes de mêmes années des trois arbres étudiés. ....   | 251 |
| <b>Tableau 9.</b> Valeurs isotopiques du plomb et rapports Ca/Mn et Ca/Al dans les hêtres du site de Montréal. Les analyses ont été réalisées sur la combinaison des cernes de mêmes années des trois arbres étudiés. ....  | 252 |
| <b>Tableau 10.</b> Largeur de cernes et croissance radiale indiquée des hêtres du site de Montréal. La colonne intitulée « moyenne » représente la moyenne des trois arbres ayant servis pour les études dendrogéochimiques et celle intitulée « site » correspond aux données moyennes des 12 arbres ayant servi à l'étude dendrochronologique. .... | 253 |
| <b>Tableau 11.</b> Valeurs $\delta^{13}\text{C}$ corrigées et $\delta^{18}\text{O}$ dans les pins du site de Montréal. ....   | 256 |
| <b>Tableau 12.</b> Valeurs $\delta^{15}\text{N}$ et concentrations en azote dans les pins du site de Montréal. ....   | 257 |
| <b>Tableau 13.</b> Concentrations métalliques des pins du site de Montréal. Les analyses ont été réalisées sur la combinaison dans les cernes de mêmes années des trois arbres étudiés. ....  | 258 |
| <b>Tableau 14.</b> Valeurs isotopiques du plomb et rapports Ca/Mn et Ca/Al dans les pins du site de Montréal. Les analyses ont été réalisées sur la combinaison dans les cernes de mêmes années des trois arbres étudiés. ....  | 260 |
| <b>Tableau 15.</b> Largeur de cernes et croissance radiale indiquée des pins du site de Montréal. La colonne intitulée « moyenne » représente la moyenne des trois arbres ayant servis pour les études dendrogéochimiques et celle intitulée « site » correspond aux données moyennes des 7 arbres ayant servi à l'étude dendrochronologique. ....    | 260 |
| <b>Tableau 16.</b> Valeur $\delta^{13}\text{C}$ corrigées et $\delta^{18}\text{O}$ dans les hêtres du site de la Baie-Georgienne. ....  | 263 |
| <b>Tableau 17.</b> Valeurs $\delta^{15}\text{N}$ et concentrations en azote dans les hêtres du site de la Baie-Georgienne. ....   | 264 |
| <b>Tableau 18.</b> Valeurs isotopiques du plomb et rapports Ca/Mn et Ca/Al dans les hêtres du site de la Baie-Georgienne. Les analyses ont été réalisées sur la combinaison des cernes de mêmes années des trois arbres étudiés. ....   | 266 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Tableau 19.</b> Valeurs isotopiques du plomb et rapports Ca/Mn et Ca/Al dans les hêtres du site de la Baie-Georgienne. Les analyses ont été réalisées sur la combinaison des cernes de mêmes années des trois arbres étudiés. ....   | 267 |
| <b>Tableau 20.</b> Largeur de cernes et croissance radiale indicée des hêtres du site de Baie-Georgienne. La colonne intitulée « moyenne » représente la moyenne des trois arbres ayant servi pour les études dendrogéochimiques et celle intitulée « site » correspond aux données moyennes des 11 arbres ayant servi à l'étude dendrochronologique. ....  | 268 |
| <b>Tableau 21.</b> Valeur $\delta^{13}\text{C}$ corrigées et $\delta^{18}\text{O}$ dans les thuyas du site de la Baie-Georgienne.....   | 270 |
| <b>Tableau 22.</b> Concentrations métalliques dans les thuyas du site de la Baie-Georgienne. Les analyses se sont limitées à dix années puisque les tendances à long terme de tous les métaux indiquait des signes de translocation entre les cernes.....   | 272 |
| <b>Tableau 23.</b> Valeurs isotopiques du plomb et des rapports Ca/Mn et Ca/Al dans les thuyas du site de la Baie-Georgienne. Les analyses se sont limitées à dix années puisque les tendances à long terme de tous les métaux indiquait des signes de translocation entre les cernes.....  | 272 |
| <b>Tableau 24.</b> Largeur de cernes et croissance radiale indicée des thuyas du site de Baie-Georgienne. La colonne intitulée « moyenne » représente la moyenne des trois arbres ayant servis pour les études dendrogéochimiques et celle intitulée « site » correspond aux données moyennes des 13 arbres ayant servi à l'étude dendrochronologique. .... | 272 |
| <b>Tableau 25.</b> pH, valeurs isotopiques de l'azote, et concentrations métalliques dans les échantillons de sédiments provenant de chaque horizon des sites de Québec, de Montréal et de la Baie-Georgienne.....  | 276 |
| <b>Tableau 26.</b> Suite des concentrations métalliques, des valeurs isotopiques du plomb et des rapports Ca/Mn et Ca/Al dans les échantillons de sédiments provenant de chaque horizon des sites de Québec, de Montréal et de la Baie-Georgienne. ....   | 277 |



# LISTE DES FIGURES

## Section 1 – Introduction générale

---

- Figure 1.** Exemple d'une série de cernes de croissance du cœur à l'écorce (de gauche à droite) d'une épinette noire (*Picea mariana* (Mill.) BSP) échantillonnée en 2004 à Eagle plains, Yukon. .... 8
- Figure 2.** Illustration des processus atmosphériques, biologiques et édaphiques associés aux dépôts de certains polluants atmosphériques (modifiée de Bégin et al., 2010)..... 11
- Figure 3.** Carte localisant les sites d'études de la Baie-Georgienne (Ontario), de Montréal (Québec) et de Québec (Québec), ainsi que le Corridor Windsor-Québec (lignes pointillées), les centrales énergétiques au charbon (cercles noirs) et au gaz naturel (cercles gris), ainsi que la direction des vents dominants (flèches) qui transportent la pollution des États-Unis vers le nord-est..... 20
- Figure 4.** Photographies illustrant les conditions de croissance des hêtres (A) et des thuyas (B) du site de la Baie-Georgienne, des hêtres (C) et des pins (D) du site de Montréal, et des épinettes rouges du site de Québec (E-F)..... 21

## Section 2 – Synthèse des Résultats

---

- Figure 5.** Série moyenne de la largeur indicée des cernes et de la croissance radiale indicée des hêtres (A) et des pins (B) du site de Montréal..... 29
- Figure 6.** Exemple de synchronisme entre la tendance à long terme des conditions climatiques et de la croissance radiale indicée des hêtres (A) et des pins (B) du site de Montréal. Les paramètres météorologiques couvrent un intervalle de 15 mois, c'est-à-dire du mois de juin de l'année précédente au mois d'août de l'année en cours. .... 30
- Figure 7.** Identification de l'impact d'une perturbation environnementale liée à la coupe d'arbres matures dans les séries de la largeur indicée des cernes (ligne verte) et de la croissance radiale indicée (ligne bleue) des hêtres (A) et des thuyas (B) du site de la Baie-Georgienne..... 31
- Figure 8.** Exemple de synchronisme entre la tendance à long terme des conditions climatiques et de la croissance radiale indicée des hêtres (A) et les thuyas (B) du site de la

Baie-Georgienne. La température maximale de 15 mois correspond à données du mois de juin de l'année précédente au mois d'août de l'année en cours. .... 32

**Figure 9.** Identification des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  d'un hêtre (BG-26) du site de la Baie-Georgienne dont la tendance diffère de celle des deux autres arbres utilisés pour les analyses dendrogéochimiques (A). Cette différence peut provenir de l'influence physiologique (âge de l'arbre) ou d'une perturbation écologique (exploitation forestière) (B)..... 33

**Figure 10.** Identification des périodes de chablis majeurs (rectangles) à partir des séries de largeurs de cernes des épinettes rouges du site de Québec et de celles des trois arbres utilisés pour les études dendrogéochimiques..... 33

**Figure 11.** Comparaison de la série des largeurs de cernes et de celle des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  des épinettes rouges du site de Québec avec les périodes d'épidémies de la tbé identifiées dans la littérature (Blais, 1962; Boulanger et Arsenault, 2004) et celles qui sont visibles dans la croissance des arbres du site de Québec (zone hachurée)..... 37

**Figure 12.** Relation entre la croissance radiale indiquée de tous les arbres étudiés au site de Québec et les températures maximales de 15 mois (juin de l'année précédente à août de l'année en cours; A), et entre la croissance radiale moyenne des arbres utilisés en dendrogéochimie et les températures maximales de 15 mois (B). Le rectangle montre la période pour laquelle les conditions climatiques ne sont pas responsables de la diminution de la croissance (1974 et 1991)..... 37

**Figure 13.** Concentrations en azote dans les cernes de croissance des peuplements étudiés. Les rectangles représentent la période de transition entre le duramen et l'aubier et les flèches les changements de la tendance à long terme pour chacune des essences forestières. Chaque peuplement est caractérisé par une couleur distincte..... 38

**Figure 14.** Comparaison entre les valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes de chacun des sites. Les flèches indiquent les modifications de la tendance à long terme des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes, les lignes pointillées marquent le début de ce changement et les rectangles la zone de transition duramen-aubier pour chacun des sites. Chaque peuplement est caractérisé par une couleur distincte. .... 39

**Figure 15.** Comparaison des concentrations en azote (A), des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  (B) et des pH (C) de chacun des horizons du sol du site de Québec (cercles violets), de Montréal (carrés verts) et

|   |    |
|---|----|
| de la Baie-Georgienne (triangles bleus). Les symboles pleins correspondent aux horizons organiques et les vides aux horizons minéraux.....  | 40 |
| <b>Figure 16.</b> Concentrations en plomb (A) et rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (B), $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (C) et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (D) dans les sols du site de Québec (cercles violets), de Montréal (carrés verts) et de la Baie-Georgienne (triangles bleus). Les symboles pleins correspondent aux horizons organiques et les vides aux horizons minéraux.....   | 43 |
| <b>Figure 17.</b> Concentrations en plomb dans les cernes des thuyas du site de la Baie-Georgienne montrant un patron dont l'absence de variabilité à long terme semble relié à un processus physiologique de l'arbre.....  | 44 |
| <b>Figure 18.</b> Comparaison entre la série des concentrations du plomb des épinettes rouges du site de Québec avec la série des concentrations du plomb des sédiments du lac Tantaré (Gallon et al., 2005) situé à proximité du site de Québec. Les flèches indiquent les tendances opposées des concentrations du plomb à partir de 1977.....  | 44 |
| <b>Figure 19.</b> Comparaison entre les concentrations en plomb et les rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dans les cernes de croissance des épinettes rouges du site de Québec (A) et des pins du site de Montréal (B) permettant de voir le synchronisme entre les deux indicateurs.....   | 45 |
| <b>Figure 20.</b> Comparaison entre les séries de concentrations en plomb dans les cernes de croissance des hêtres des sites Montréal et de la Baie-Georgienne, et la consommation des charbons et de l'essence avec additifs au plomb en Amérique du Nord (Gallon et al., 2005)...   | 47 |
| <b>Figure 21.</b> Rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dans les cernes et les horizons organiques (H.O.) et minéraux (H.M.) des sites de Montréal (carrés) et de la Baie-Georgienne (cercles) comparativement à ceux produits lors de la combustion du bois et des charbons américains (Chow et Earl, 1972), de l'essence avec additifs au Pb canadien (CND) et américain (É-U) (Sturges et Barrie, 1987) et ceux de l'air urbain des États-Unis (É-U) et du Canada (CND) (Bollhöfer et Rosman, 2001). .....  | 47 |
| <b>Figure 22.</b> Comparaison entre les rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ en fonction des rapports $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (A) et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (B) dans les cernes des hêtres des sites de Montréal et de la Baie-Georgienne, les horizons organiques (H.O.) et minéraux (H.M.) des sites d'étude, de la combustion du bois et des charbons américains (Chow et Earl, 1972), de l'essence canadienne (CND) et américaine (É-U) avec additifs au plomb (Sangster, 2000), de l'air urbain des États-Unis et du Canada (Bollhöfer et Rosman, 2001), des sédiments des Grands Lacs du côté américain (Graney et al., 1995) et des lichens situés le long du Fleuve Saint-Laurent et près du |    |

lac Ontario (Carignan et al., 2002). Les valeurs dans les cernes entre 1880-81 et 2006-07 ont été divisées en trois groupes soulignant les modifications majeures des sources du plomb..... 48

**Figure 23.** Analyse préliminaire des concentrations en métaux dans les cernes de croissance des thuyas du site de la Baie-Georgienne..... 51

**Figure 24.** Comparaison entre les concentrations en cadmium (A), en zinc (B) et en arsenic (C) dans les épinettes rouges du site de Québec, les pins du site de Montréal (séries lissées avec une moyenne mobile de 10 ans) et les sédiments lacustres du Lac Tantaré (Cd : Alfaro-De la Torre et Tessier, 2002; Zn : Perron, 2005; As : Couture et al., 2008)..... 53

**Figure 25.** Comparaison de la tendance des concentrations en calcium et en aluminium dans les épinettes rouge du site de Québec (A) et les hêtres des sites de Montréal (B) et de la Baie-Georgienne (C) ..... 58

**Figure 26.** Comparaison de la tendance des rapports Ca/Al dans les cernes des épinettes rouges du site de Québec (A) et des hêtres du sites de Montréal (B) avec les séries climatiques et les séries de dépôts des NO<sub>x</sub> (Bélanger, 2000; Galloway, 1995; Husar, 1994; U.S. EPA, 2009) et des SO<sub>x</sub> (Husar, 1994; U.S. EPA, 2000) pour l'Amérique du Nord. Les lignes verticales indiquent la période pour laquelle les séries Ca/Al dans les arbres ne sont pas expliquées par les séries climatiques et où la diminution des rapports pourrait représenter une acidification des sols par la pollution atmosphérique..... 59

**Figure 27.** Valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  mesurées (ligne noire), calibrées (carrés bleus pleins) et modélisées (carrés bleus vides) à partir du climat pour chacun des peuplements des trois sites d'étude. Les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  prédites par la combinaison du modèle climatique et des émissions polluantes pour les épinettes rouges du site de Québec sont représentées par la ligne orange (A). Les lignes pointillées identifient le début de la divergence entre les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  mesurées dans les cernes et celles prédites..... 65

**Figure 28.** Valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  mesurées (ligne noire), calibrée (carrés bleus pleins) et modélisées (carrés bleus vides) à partir du climat pour chacun des peuplements des trois sites d'étude. Les lignes pointillées indiquent le début de l'écart entre les valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  mesurées dans les cernes et celles prédites. .... 66

**Figure 29.** Réponse physiologique des hêtres du site de la Baie-Georgienne en présence de la pollution atmosphérique diffuse se traduisant par une inversion de la tendance à long terme des valeurs  $\delta^{13}\text{O}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  dans les cernes. Les résultats isotopiques identifiés par les

modélisations climatiques comme étant influencés par la pollution atmosphérique sont représentés par les symboles..... 67

**Figure 30.** Récapitulatif du patron spatio-temporel des principaux contaminants atmosphériques aux sites étudiés pour chacun des indicateurs analysés. Chaque teinte représente un indicateur dendroisotopique. .... 68

### Section 3 – Les Articles

---

#### Article I

**Figure 1.** Nitrogen concentrations through time in the beech (a) and red spruce trees (b). Control (open triangles) represents results for untreated trees, Ext. I (grey circles) corresponds to results obtained for treated wood with the short-extraction procedure, and Ext. II (black squares) represents results obtained on wood treated with the long-extraction procedure. The vertical grey band indicates the heartwood-sapwood transition zone. .... 84

**Figure 2.** Nitrogen isotope values of the beech (a) and red spruce trees (b) through time. Control (open triangles) representing untreated trees, Ext. I (grey circles) corresponding to short-extraction procedure, and Ext. II (black squares) representing long-extraction procedure. The vertical grey band indicates the heartwood-sapwood transition zone. .... 87

#### Article II

**Figure 1.** Location of the Québec study site and the comparative site of Montréal (Savard et al. 2009)..... 100

**Figure 2.** Curves of atmospheric NO<sub>x</sub> emissions of eastern North America (black squares) adapted from Galloway (1995) and Hussar (1994) by Bélanger (2000); NO<sub>x</sub> emissions of the Quebec Province (bold line; MDDEP, 2011); and number of registered cars of the Quebec Province (open circles) provided by the Société de l'Assurance Automobile du Québec (2009)..... 102

**Figure 3.** Nitrogen concentrations (A) and nitrogen isotope ratios of the three studied red spruce trees (B) and the soil profiles (C) at the Québec site; bold line represents the average (1916-17 to 2006-07) and pool values (1880-81 to 1914-15), the dash and fine black lines are the values of each of the three studied trees, and rectangle shadows indicate the heartwood-sapwood boundary..... 105

**Figure 4.** Comparison of the mean  $\delta^{15}\text{N}$  series of the red spruce trees of the Québec site at one-year resolution (black squares) with (A) NO<sub>x</sub> emissions of the Quebec Province (open

circles) and (B) total annual precipitation (January to December; open triangles) for the period between 1990 and 2007..... 107

**Figure 5.** Comparison between the tree-ring Ca/Al ratios and the  $\delta^{15}\text{N}$  values of (A) the red spruce trees of the Québec site, (B) the beech trees of Montréal, and (C) the beech of the Georgian Bay. The vertical lines indicate the beginning of the decreasing tree-ring patterns. . 108

**Figure 6.** Average nitrogen concentrations series of (A) beech and (B) pine trees of Montréal, and (C) beech trees of the Georgian Bay (Ontario) from Savard et al. (2009; data not published); shadows indicate the heartwood-sapwood boundary cover by the three investigate trees of each stands..... 109

**Figure 7.** Comparison of the mean  $\delta^{15}\text{N}$  series of red spruce of the Québec site (open circles) and beech and pine trees of the Montréal site (black circle; Savard et al., 2009) with the number of registered cars of the Quebec Province. .... 111

**Figure 8.** Comparison of the mean  $\delta^{15}\text{N}$  series of red spruce trees of the Québec site (bold line) and beech and pine trees of the Montréal site (thin line; Savard et al. 2009). Vertical lines indicate the starting point of the decreasing trend for the Québec (1956; bold line) and Montréal (1950; thin line) sites..... 114

### Article III

**Figure 1.** Location of the Tantaré Ecological Reserve (white square), and of coal (black dots) and petroleum (gray dots) power plants of northeastern America. Dashed gray lines indicate the Windsor–Quebec City Corridor, and arrows, the main wind direction of July, modified from Hayeur (2001) ..... 131

**Figure 2.** Normalized tree-ring  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  series of the Tantaré Ecological Reserve..... 137

**Figure 3.** Comparison between tree-ring measured  $\delta^{18}\text{O}$  series (black line) and modelled values (grey line) using the equation of non-linear regression between measured  $\delta^{18}\text{O}$  series and meteorological variables for the period of model calibration (1880 to 1909; n=30). ..... 138

**Figure 4.** Comparison between measured tree-ring  $\delta^{13}\text{C}$  results (fine black line), the  $\delta^{13}\text{C}$  values estimated from the equation of non-linear regression linking tree-ring  $\delta^{13}\text{C}$  results and climatic variables for the period of model calibration (1880 to 1909; n=30); bold grey line), and the  $\delta^{13}\text{C}$  values modelled from a model combining the statistical links of  $\delta^{13}\text{C}$  values with climatic parameters (natural conditions) and air pollution (anthropogenic emissions; bold black line). The vertical dashed line separates the period during which the absorption of carbon by the red spruce trees was mostly controlled by climatic conditions (1840-1943), from the one when

climatic conditions and diffuse atmospheric pollution influenced the physiological behavior (1942 to 2007)..... 140

**Figure 5.** Comparison between tree-ring Ca/Al ratios, North American NO<sub>x</sub> (Husar, 1994; Galloway, 1995; Bélanger, 2000) and SO<sub>x</sub> (Husar, 1994; U.S. EPA, 2000) emissions and mean temperature of 15 months (from June of the last year to August of the current year). The vertical dashed line indicates the inferred beginning of the soil acidification period at the study site..... 143

**Figure 6.** Tree-ring cadmium (A), zinc (B) and arsenic (C) concentrations through time and concentrations of those metals in soil (D)..... 144

#### Article IV

**Figure 1.** Location of the Québec (Qc), Montréal (Mtl) and Georgian Bay (GB) study sites. Arrows indicate the main directions of cyclones over North America (Irving, 1990.) are part of protected areas located in peri-urban areas along the north-east section of the Windsor-Québec Corridor. This industrial axis is highly populated, industrialized and one of the most polluted regions of Canada partly due to its geographical location and population density (Reid et al., 1996)..... 164

**Figure 2.** Montréal (Mtl) and Georgian Bay (GB) patterns of Cd and Zn concentrations in beech trees influenced by physiological mechanisms (A); Cd and Zn series in the Québec (Qc) red spruce trees and the Mtl pine trees not influenced by internal mechanisms (B); and Cd (C) and Zn (D) concentrations in soil profiles of the study sites. The tree-ring concentrations series are smoothed with a moving average of 4 ring-pairs and the rectangles indicate the heartwood-sapwood boundary..... 171

**Figure 3.** Pb concentrations in the Montréal (Mtl) and Georgian Bay (GB) beech trees (A) and in the soil profile of the study sites (B); the rectangle indicates the heartwood-sapwood boundary. The <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb ratios in the Mtl (open squares) and GB (solid circles) beech trees (C) are compared with the <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb ratios of their respective mineral (M.H.) and organic (O.H.) horizons (D), the Canadian (CND) and United States (USA) urban air (Bollhöfer and Rosman, 2001), the American coal combustion (COAL) (Chow and Earl, 1972) and the leaded gasoline in Canada (CND Pb GAS) and in United States (USA Pb GAS) (Sturges and Barrie, 1987)..... 172

**Figure 4.** Pb concentrations and <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb ratios in the pine trees of the Montréal site (A) and in the red spruce trees of the Québec site (B). Graphs show short- and long-term positive

correlations between the two indicators in each stand. The rectangles indicate the heartwood-sapwood boundaries..... 173

**Figure 5.** Comparison between soil Ca concentrations of each sites (A), North American NO<sub>x</sub> (Husar, 1994; Galloway, 1995; Bélanger, 2000) and SO<sub>x</sub> (Husar, 1994; U.S. EPA, 2000) emissions (B), tree-ring Ca/Al ratios of each studied site (C), and meteorological parameters (temperature and precipitation). The term “15 months” represents the data from June of the last year to August of the current year. The vertical dashed line indicates the inferred soil acidification period. .... 174

**Figure 6.** Comparison between measured tree-ring δ<sup>13</sup>C values (thin line) of beech (A) and pine (B) trees of the Mtl site, of beech (C) and cedar (D) trees of the GB site, and of red spruce trees of the Qc site (E), their δ<sup>13</sup>C calibrated values based on a non-linear regression using meteorological parameters (black squares), and the modelled δ<sup>13</sup>C values based on this equation (open squares). The estimation errors of the model are graphically represented and the starting point of the visible impact of air pollution on the isotopic values is indicated by the dashed lines. The modelled δ<sup>13</sup>C values of the Qc trees was previously published in Doucet et al. (submitted). .... 176

**Figure 7.** Comparison between measured tree-ring δ<sup>18</sup>O values (thin line) of beech (A) and pine (B) trees of the Mtl site, of beech (C) and cedar (D) trees of the GB site, and of red spruce trees of the Qc site (E), their δ<sup>18</sup>O calibrated values based on a non-linear regression using meteorological parameters (black squares), and the modelled δ<sup>18</sup>O values based on this equation (open squares). The estimation errors of the model are graphically represented and the starting point of the visible impact of air pollution on the isotopic values is indicated by the dashed lines. The modelled δ<sup>18</sup>O values of the Qc trees was previously published in Doucet et al. (submitted). .... 177

## Section 5 – Les Annexes

---

### Annexe I

|                  |   |     |
|------------------|---|-----|
| <b>Figure 1.</b> | Schéma d'un IRMS (U.S. Geological Survey, 2001). ....   | 231 |
| <b>Figure 2.</b> | Schéma de la structure d'un ICP-MS (Mariet, 2007). .... | 233 |



# **Section 1**

---

**INTRODUCTION GÉNÉRALE**



# 1. INTRODUCTION

Le Canada est mondialement connu pour ses grands espaces verts et son air pur, mais cette image reflète-t-elle bien les conditions environnementales du pays en ces temps industriels et technologiques? La qualité de l'air canadien, notamment pour les zones les plus peuplées du pays, s'est passablement détériorée au cours des dernières décennies. Dès le début du 20<sup>e</sup> siècle, la croissance de la population et de la production industrielle ont rejeté des quantités importantes de polluants atmosphériques affectant la qualité de l'air des milieux ruraux et urbains (Statistique Canada, 2002). Avant l'industrialisation, la pollution atmosphérique découlait principalement de sources naturelles telles que les particules volatiles émises par les feux de forêts, l'activité volcanique ou l'érosion (Boutron, 1995; Zheng et al., 2007). Avec l'industrialisation, la quantité des polluants de sources anthropiques a dépassé les rejets naturels de contaminants atmosphériques (Boutron, 1995; Gallon et al., 2005; Ouellet et Jones, 1983; Zheng et al., 2007).

## 1.1. La pollution atmosphérique

Il existe plusieurs types de polluants atmosphériques se présentant sous forme de gaz ou de particules en suspension (PM). Ces dernières forment un mélange de particules solides et liquides en suspension dans l'air, comprenant parfois des métaux lourds comme le plomb, le zinc, l'arsenic et le cadmium. À cette liste s'ajoute les principaux gaz polluants dont les oxydes d'azote ( $\text{NO}_2$  et  $\text{NO}$ , c'est-à-dire les  $\text{NO}_x$ ), les oxydes de soufre ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ , c'est-à-dire les  $\text{SO}_x$ ), l'ozone ( $\text{O}_3$ ) et le monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ), ainsi que les composés organiques volatils (COV) pouvant contenir du benzène et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Les rejets atmosphériques ne connaissent pas de frontière et sont fréquemment transportés sur de grandes distances par les vents avant de retomber au sol, dans l'eau ou sur la végétation sous forme de dépôts secs (particules) ou humides (précipitations). Ces contaminants, lorsqu'ils sont en suspension dans l'air, participent à des réactions chimiques et se transforment en polluants secondaires. Par exemple, les  $\text{SO}_2$  et les  $\text{NO}_x$  peuvent se transformer respectivement en sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) et en nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) en présence d'air sec, ou en acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) et acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) en présence d'air humide, et ainsi générer des pluies acides. Ces mélanges complexes de polluants atmosphériques rendent ardue l'évaluation de la concentration d'un polluant en particulier. S'ajoute à cette difficulté le fait qu'en région périurbaine ou industrielle la pollution est de type diffus, c'est-à-dire qu'elle est originaire de multiples sources d'émissions pouvant être fixes (ex. cheminée d'usine) ou mobiles (ex.

automobile). En 2008, le secteur industriel, principalement la production de métaux non ferreux, et les fonderies (33%) ainsi que la combustion de mazout pour l'électricité et le chauffage (27%), a produit 67% des émissions canadienne de SO<sub>x</sub> (Environnement Canada, 2011). Les transports représentent la plus importante source d'émissions de NO<sub>x</sub> (55%), alors que l'industrie (31%) et le mazout utilisé pour produire de l'électricité (14%) se positionnent aux deuxième et troisième rangs, respectivement (Environnement Canada, 2011). Le secteur agricole n'est pas en reste en produisant à lui seul 90% des émissions nationales d'ammoniac (NH<sub>3</sub>) (Environnement Canada, 2011).

Ces rejets atmosphériques ont des répercussions négatives sur la santé humaine. Plusieurs études ont démontré que la dégradation de la qualité de l'air peut engendrer des problèmes respiratoires (ex. Schiller-Scotland et al., 1992) et cardiovasculaires (ex. Franchini et Mannucci, 2007), avoir des effets dommageables pour l'appareil reproducteur (ex. Asawasinsopon et al., 2006) et même jouer un rôle non négligeable dans l'apparition de cancers (ex. Nie et al., 2007; Ruiz-Godoy et al., 2007). Une étude réalisée dans huit villes canadiennes documente qu'environ 6000 décès ainsi que plusieurs milliers d'hospitalisations sont annuellement attribuables à la pollution atmosphérique (Environnement Canada, 2007).

Les écosystèmes ne sont pas épargnés par les dépôts de polluants atmosphériques. L'acidification progressive des cours d'eau par les pluies acides peut modifier la flore et la faune aquatiques qui y sont associées et causer une diminution de la diversité écologique par la raréfaction ou la disparition de certaines espèces vivantes (Doka et al., 1997). D'autres espèces animales peuvent ressentir les effets négatifs causés par la pollution atmosphérique en consommant les poissons ou les plantes contaminés. Dans le cas de la végétation, les impacts de la pollution atmosphérique dépendent de plusieurs facteurs dont la concentration du polluant, la durée de l'exposition de la plante, l'espèce végétale présente, son stade de croissance, le système hydrique, la géochimie du sol, etc. (Lepoivre, 2003). La pollution atmosphérique peut générer des marques visibles de détérioration sur le feuillage, causer un ralentissement de la croissance des plantes en modifiant leur système photosynthétique, et même provoquer leur mort prématurée (Ashenden et al., 2003). Un exemple bien connu des répercussions de la pollution atmosphérique sur les forêts canadiennes est celui du déclin de plusieurs érablières des provinces de l'Ontario et du Québec vers la fin des années 1970. Leur dépérissement a été attribué à une combinaison de dommages causés par les particules de métaux lourds en suspension, les polluants acides, les insectes et la sécheresse (Bell et al., 1998).

Les exemples de dommages causés par la pollution atmosphérique dans le sud-est Canadien sont nombreux, et surviennent principalement le long du Corridor Windsor-Québec. Un peu plus de la moitié de la population canadienne est établie dans cet axe où le secteur industriel s'est intensément développé. Incidemment, la pollution atmosphérique émise par le milieu urbain et industriel de cette région en fait l'une des zones les plus polluées du pays (Reid et al., 1996). La pollution atmosphérique en provenance des États-Unis est aussi un facteur influençant la qualité de l'air le long du Corridor. Plus précisément, une charge importante de pollution atmosphérique émise par les nombreuses usines énergétiques situées dans le centre et l'est du nord des États-Unis, ainsi que la pollution en provenance des zones très urbanisées des Grands Lacs, sont transportées vers le nord-est par les vents dominants (Environnement Canada, 1997). Des études ont démontré que 50% de l'ozone troposphérique présent dans le sud de l'Ontario (Statistique Canada, 2002) et 50 à 53% du plomb déposé près de la ville de Québec (Blais, 1996; Gallon et al., 2005) proviennent des États-Unis.

Au cours des dernières décennies, la conscientisation de la population canadienne à l'égard des problèmes causés par la pollution atmosphérique a fait de la qualité de l'air canadien un enjeu social important. Les principales stratégies visant l'amélioration de la qualité de l'air au Canada sont les lois, règlements et/ou protocoles appliqués par les divers paliers gouvernementaux depuis les années 1970 dans le but de normaliser le taux maximal d'émission permis pour un polluant. Dans ce sens, notons la *Loi sur la lutte contre la pollution atmosphérique* mise en place en 1971 par le Réseau national de surveillance de la pollution atmosphérique (RSNPA) qui fut succédée par la *Loi canadienne sur la protection de l'environnement* en 1988 et la *Loi canadienne sur la qualité de l'air* en 1999. Dans les années 1970, la reconnaissance des dommages à l'environnement causés par la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance a mené à l'élaboration d'un plan d'action commun entre les divers paliers des gouvernements canadiens. Ceux-ci ont créé en 1985 le Programme de lutte contre les pluies acides dans l'est du Canada et l'Accord Canada-États-Unis sur la qualité de l'air en 1991.

Une connaissance des tendances à long terme de la pollution est nécessaire pour évaluer la portée réelle des bienfaits sur les écosystèmes forestiers des réglementations canadiennes sur la qualité de l'air appliquées au cours des dernières décennies. Au Canada, les mesures continues de la concentration de plusieurs polluants atmosphériques ne sont effectuées que depuis une courte période de temps et se concentrent majoritairement dans les centres urbains et/ou sont effectuées par les industries elles-mêmes (Environnement Canada, 2008). Le RNSPA, établi en 1969, est le plus ancien programme d'Environnement Canada ayant le mandat de surveiller et d'évaluer la qualité de l'air ambiant. Cependant, les stations de

mesure de la pollution atmosphérique sont localisées dans les régions canadiennes les plus peuplées et leur nombre est restreint. Environnement Canada gère aussi l'inventaire national des rejets de polluants (INRP) qui oblige depuis 2002 certaines industries à rendre compte de leurs émissions atmosphériques de polluants au gouvernement et à la population.

Pour contrer le manque d'information sur les tendances à long terme des contaminants atmosphériques, les chercheurs peuvent se baser sur des reconstitutions réalisées à partir de registres historiques de production et/ou de consommation de la source d'émission principale d'un polluant dans le but de modéliser la tendance passée du contaminant. Cependant, la courte période de mesure de la pollution ne permet généralement pas de valider historiquement les modèles proposés. Aussi, le manque de mesures permettant de connaître les teneurs de base de la période préindustrielle de certains contaminants et leur historique peut être pallié par l'étude d'archives naturelles. Ces archives naturelles sont principalement les carottes de glace, les sédiments non-remobilisés des lacs, certains lichens et dépôts tourbeux. L'utilisation de ces archives naturelles pour reconstituer l'évolution des polluants atmosphériques n'est pas toujours idéale puisque certaines présentent une résolution temporelle faible ou incertaine, ou une distribution spatiale restreinte. En somme, ces systèmes d'archives naturelles montrent des lacunes lorsqu'il s'agit de documenter annuellement l'historique de certains polluants atmosphériques à travers le Canada, particulièrement en régions urbaines et périurbaines.

## **1.2. L'arbre : archive naturelle de la pollution atmosphérique**

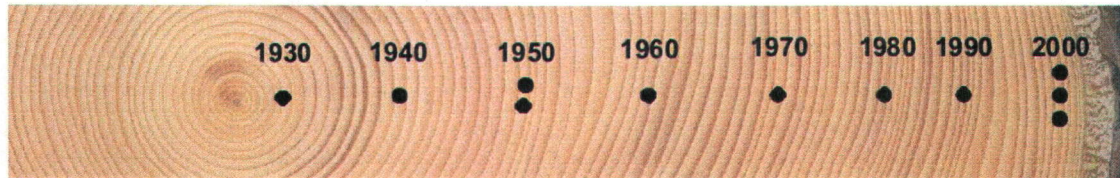
Comment combler les problèmes liés aux connaissances historiques limitées de la qualité de l'air en milieu urbain et périurbain mentionnés précédemment? Ce projet de recherche propose une alternative intéressante qui consiste à caractériser de façon détaillée la géochimie des cernes de croissance des arbres. De manière continue tout au long de leur vie, les arbres utilisent l'air et absorbent l'eau du sol. Ainsi, les compositions géochimiques de l'air et des sols influencent en partie le contenu du bois formé. De plus, les arbres couvrent une superficie importante du territoire canadien tout en étant présents autant dans les milieux urbains, périurbains, que ruraux ou sauvages. Aussi, leurs cernes de croissance, leur longévité de plusieurs dizaines voire centaines d'années ainsi que la possibilité de combiner l'analyse d'arbres couvrant différents intervalles temporels permettent de reconstituer annuellement l'historique de certains polluants sur de longues périodes, incluant les années précédant la révolution industrielle.

### 1.2.1. La dendrogéochimie et les processus biologiques de l'arbre

La dendrogéochimie est l'étude à résolution temporelle élevée et absolue (annuelle ou autre) de rapports isotopiques ou de concentrations en éléments dans les structures anatomiques de l'arbre, principalement dans les cernes de croissance, dans le but de reconstituer soit le climat, soit l'historique des perturbations environnementales survenues au cours de la vie de l'arbre. Le principe de base de la dendrogéochimie est que la composition géochimique d'un cerne de croissance reflète au moins partiellement la composition géochimique de son environnement au moment de sa formation (Amato, 1988). Pour bien comprendre comment les perturbations anthropiques et naturelles des écosystèmes forestiers peuvent être perceptibles dans la géochimie d'un cerne, la connaissance de certains processus physiologiques s'impose.

#### 1.2.1.1. Formation dans les cernes de croissance

Tout d'abord, l'identification de la croissance annuelle d'un arbre est possible grâce à l'interruption de l'activité du cambium entre deux périodes de croissance (croissance rythmique), provoquant ainsi une rupture dans le changement progressif de la couleur du cerne (Coder, 1999) (Figure 1). Sous nos latitudes, les cellules bien alimentées en sève au début de la saison de croissance sont caractérisées par un grand diamètre et de minces parois. Ces cellules forment la partie pâle du cerne que l'on nomme bois initial ou bois de printemps. Lorsque les températures se refroidissent, les cellules rapetissent graduellement, leurs parois s'épaississent et leur nombre diminue puisque la sève circule en plus faible quantité dans l'arbre. Ce processus crée la partie plus foncée du cerne que l'on appelle bois final ou bois d'été. La croissance de l'arbre s'interrompt ensuite durant l'hiver et reprend son activité au printemps. Ces processus permettent l'application de la dendrochronologie, c'est-à-dire de la datation et l'étude de séries de cernes de croissance (Cook et Kairiukstis, 1990) (Figure 1). Le patron de croissance à long terme des arbres, souvent utilisé en reconstitution paléoclimatique (ex. Fritts, 1978; Fritts et al., 1979), permet aussi de caractériser l'historique des perturbations géomorphologiques (ex. Bégin et Fillion, 1988) et écologiques enregistrées par l'arbre, telles que les épidémies d'insectes et les chablis (ex. Boulanger et Arseneault, 2004).



**Figure 1.** Exemple d'une série de cernes de croissance du cœur à l'écorce (de gauche à droite) d'une épinette noire (*Picea mariana* (Mill.) BSP) échantillonnée en 2004 à Eagle plains, Yukon.

#### 1.2.1.2. Les isotopes

Les isotopes stables légers contenus dans les cernes de croissance sont actuellement les indicateurs les plus fréquemment utilisés en dendrogéochimie. Leur usage est possible grâce à leur différence de masse qui favorise les plus légers au cours des processus biologiques tels que la photosynthèse (McCarroll et Loader, 2004). La mesure du rapport de deux isotopes d'un élément dans les cernes se traduit par le rapport de quantité ( $R$ ) d'un composé (éq. 1):

$$R = \frac{\text{isotope lourd}}{\text{isotope léger}} \quad \text{ex.: } \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \text{ ou } \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \text{ ou } \frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}} \quad (\text{éq. 1})$$

Un changement du  $R$ , c'est-à-dire un fractionnement isotopique, survient lorsque ce composé passe d'un état à un autre (ex. : eau liquide à vapeur) ou lorsqu'il se transforme en un autre composé (ex. : transformation du  $\text{CO}_2$  en glucose lors de la photosynthèse; Mook, 2000). Le fonctionnement biogène pendant la photosynthèse chez les arbres entraîne des fractionnements isotopiques cinétiques souvent quantifiables, c'est-à-dire des réactions unidirectionnelles et irréversibles dans lesquelles les isotopes légers ont des vitesses de réponse plus rapides que les isotopes lourds. Notons aussi que les isotopes plus lourds ont une plus faible vitesse de diffusion, donc une plus faible fréquence de collision avec les autres molécules, et des énergies de liaison plus fortes (ce qui nécessite une plus grande énergie pour briser les liaisons atomiques) (Mook, 2000). Afin de pouvoir comparer les rapports isotopiques obtenus à des périodes d'analyse différentes ou par des laboratoires différents, on utilise la mesure de la déviation ( $\delta$ ) du rapport isotopique de l'échantillon relativement à un standard dont le rapport isotopique est connu (éq. 2; Coplen, 2007). Comme le calcul ( $\delta$ ) de cette équation est généralement un petit nombre, celui-ci est multiplié par 1000 et rapporté en pour mille (‰) :



$$\delta = \left( \frac{R_{\text{échantillon}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \right) \quad (\text{éq. 2})$$

Le carbone contenu dans le tissu végétal de l'arbre provient essentiellement du CO<sub>2</sub> atmosphérique dont le rapport  $\delta^{13}\text{C}$  présente actuellement une valeur moyenne de -8.0‰ (McCarroll et Loader, 2004). Les isotopes du CO<sub>2</sub> atmosphérique subissent un premier fractionnement lors de la diffusion de l'air à travers les stomates, alors qu'un second fractionnement se produit lors de la carboxylation. Ainsi, la valeur  $\delta^{13}\text{C}$  lors de la fixation du carbone par les plantes C3 est effectuée selon l'équation suivante (Farquhar *et al.*, 1989) :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{produit}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{atm}} - a - (b-a) p_i / p_a \quad (\text{éq. 3})$$

où le  $a$  représente le fractionnement lors de la diffusion ( $\approx -4,4\text{‰}$ ), le  $b$  est le fractionnement net après la carboxylation par les enzymes ( $\approx -27\text{‰}$ ), les  $p_i$  et  $p_a$  sont respectivement la pression partielle du CO<sub>2</sub> dans les espaces intercellulaire des feuilles et la pression partielle du CO<sub>2</sub> ambiant.

Le rapport isotopique de l'oxygène ( $\delta^{18}\text{O}$ ) contenu dans les tissus végétaux provient principalement des précipitations dont l'absorption par le système racinaire de l'arbre ne cause aucun fractionnement isotopique (White *et al.*, 1985). Le fractionnement le plus important survient lors de la diffusion et de l'évaporation qui se produisent au cours de la transpiration. L'enrichissement isotopique de l'oxygène au cours de ce processus est principalement dépendant de la différence entre la composition isotopique de l'eau contenue dans le xylème et celle de la vapeur d'eau ambiante, ainsi que de la différence entre la pression de la vapeur à l'intérieure et à l'extérieure de la feuille. Cet enrichissement peut être calculé selon la formule suivante (McCarroll et Loader, 2004) :

$$\Delta^{18}\text{O} = \varepsilon^* + \varepsilon_k + (\Delta^{18}\text{O}_v - \varepsilon_k) e_a / e_i \quad (\text{éq. 4})$$

où le  $\varepsilon^*$  représente la dépression proportionnelle de la pression de la vapeur d'eau par la molécule H<sub>2</sub><sup>18</sup>O, le  $\varepsilon_k$  est le fractionnement causé lorsque la vapeur d'eau diffuse à travers les stomates, le  $\Delta^{18}\text{O}_v$  est la différence isotopique de l'oxygène de la vapeur d'eau atmosphérique par rapport à celui de la source de l'eau), et le  $e_a$  et le  $e_i$  sont respectivement la pression de la vapeur ambiante et intercellulaire. Cette formule surestime cependant l'effet net de l'enrichissement causé par l'évaporation. À ce jour, aucune formule ne permet de prédire précisément le fractionnement isotopique de l'oxygène dans l'arbre.

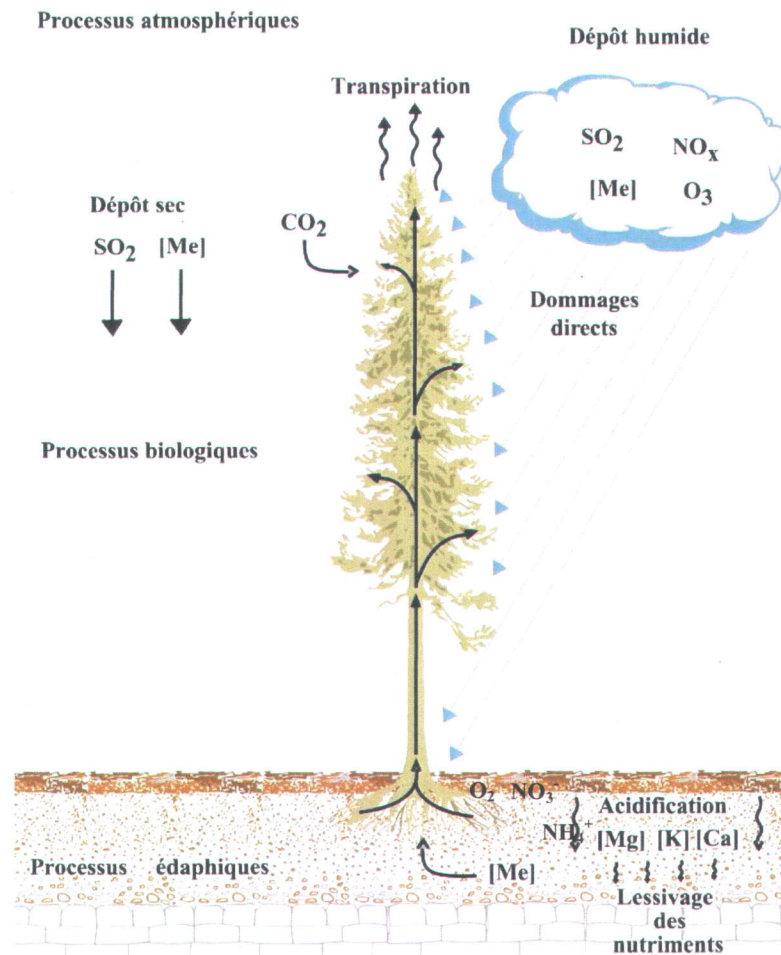
Le rapport isotopique de l'azote ( $\delta^{15}\text{N}$ ) contenu dans les cernes de croissance de l'arbre est déterminé par plusieurs facteurs dont la source d'azote (sol, précipitation, fixation du  $\text{N}_2$  atmosphérique, etc), la profondeur du sol à laquelle les racines absorbent l'azote, la source d'azote absorbée dans l'arbre (N organique,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), l'influence de la symbiose mycorhizienne, le fractionnement pendant et après l'absorption du N par l'arbre et la phénologie de l'arbre (Högberg, 2007, Koba *et al.*, 2003). Ces multiples sources et processus font qu'il est difficile de prédire le fractionnement isotopique de l'azote lors de son absorption et de sa fixation dans l'arbre (Robinson, 2001).

L'interprétation des rapports isotopiques du  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  et  $^{204}\text{Pb}$  se fait différemment de celui des isotopes stables du carbone et de l'oxygène. Comparativement au  $^{204}\text{Pb}$  qui est un isotope stable, les  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$  et  $^{207}\text{Pb}$  sont des isotopes radiogéniques provenant respectivement de la désintégration d'une série de dérivés radioactifs du  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  et  $^{235}\text{U}$ . Les différentes concentrations des éléments U, Th et Pb et la durée distincte de leur demi-vie depuis la formation de la Terre ont produit un large éventail de rapports isotopiques du Pb dans l'environnement (Komárek *et al.*, 2008). Grâce à l'empreinte spécifique à chaque gisement de Pb, il peut-être possible de différencier les rapports isotopiques du plomb de source anthropique (amené artificiellement dans une région) de ceux du plomb de source naturelle (déjà présent dans la région), si leurs rapports isotopiques diffèrent. Dans les études environnementales, les rapports isotopiques les plus fréquemment utilisés sont le  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  et plus rarement le  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  étant donné la faible abondance du  $^{204}\text{Pb}$  (Semlali *et al.*, 2001). Comparativement aux isotopes du plomb, les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  ne reflètent pas les rapports isotopiques des sources de carbone et d'oxygène, mais ils constituent des indicateurs indirects de la modification des processus d'assimilation par l'arbre du carbone et de l'oxygène en fonction des conditions environnementales présentes, comme par exemple les effets de la pollution atmosphérique.

#### 1.2.1.3. Processus biologiques des arbres et composition géochimique dans les cernes

Les arbres produisent leur matière organique (hydrates de carbone, sucres) et leurs réserves énergétiques à partir de dioxyde de carbone, d'eau et de nutriments, principalement sous forme de sels minéraux. Les rapports isotopiques et les concentrations d'éléments dans les arbres ne reflètent pas uniquement la géochimie de l'air et de l'eau ambiants. Ils sont aussi hautement dépendants des processus biochimiques de l'arbre, eux-mêmes modulés par les conditions environnementales ambiantes, telles que les paramètres météorologiques et/ou le stress dû à la pollution atmosphérique (Farquhar *et al.*, 1988).

De manière simplifiée, l'énergie lumineuse est captée par les pigments des cellules de chlorophylles situées dans les chloroplastes des feuilles lors de la photosynthèse (Raven et al., 2007). Cette énergie lumineuse est ensuite convertie en énergie chimique par le biais de plusieurs réactions photochimiques avec le  $\text{CO}_2$  et l'eau, et forment les tissus végétaux. La photosynthèse est ainsi la principale voie d'entrée du carbone dans l'arbre, alors que l'oxygène provient principalement de l'absorption de l'eau par le système racinaire (Figure 2).



**Figure 2.** Illustration des processus atmosphériques, biologiques et édaphiques associés aux dépôts de certains polluants atmosphériques (modifiée de Bégin et al., 2010).

En plus du  $\text{CO}_2$  et de l'eau, les arbres ont besoin d'apports supplémentaires pour assurer l'ensemble de leurs fonctions physiologiques. Ces compléments sont principalement constitués de composés azotés et de certains éléments minéraux contenus dans le sol (Raven et al., 2007). Les métaux dans le sol proviennent en partie de l'altération de la roche mère, de la

décomposition de la litière et des dépôts atmosphériques. Notamment en fonction du pH du sol et des processus microbiologiques, une partie de ces métaux est dissoute et devient biodisponible pour les plantes. Les éléments essentiels à la croissance des arbres sont les macronutriments (C, H, O, Ca, N, S, P, K, Mg), nécessaires en quantités importantes, et les micronutriments (Cr, Co, Cu, Fe, B, Mn, Mo, Ni, Se, Zn, Cl), consommés à faibles doses (Bégin et al., 2010; Kozlowski et Pallardy, 1997). Ces éléments nutritifs, à l'exception du carbone, sont prélevés du sol, puis transportés jusqu'aux systèmes racinaires des arbres sous l'action favorisante des champignons mycorhiziens. L'absorption de l'eau par les racines puis son mouvement ascendant dans le système vasculaire permet aussi à certains éléments non essentiels aux arbres, tels que l'As, Cd, Pb, Hg, Th et Ag, d'être assimilés (Bégin et al., 2010; Kozlowski et Pallardy, 1997).

La solution du sol absorbée par l'arbre migre dans le tronc et se rend jusqu'au système foliaire par le biais de l'évapotranspiration (Raven et al., 2007). Cette dernière est le moteur principal du mouvement ascendant de la sève brute dans l'arbre. L'ascension de la sève s'effectue essentiellement grâce au phénomène de cohésion-tension activé par l'ouverture des ostioles (Raven et al., 2007). Ce processus s'effectue en fonction des paramètres météorologiques, principalement de la température, de l'humidité, du vent et de la luminosité.

Les principaux vecteurs d'entrée du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène dans les arbres sont donc l'air ( $\text{CO}_2$ ) et l'eau du sol ( $\text{H}_2\text{O}$ ), alors que les autres éléments sont majoritairement prélevés sous forme d'ions dans l'eau du sol (Figure 2). Tel qu'énoncé précédemment, l'assimilation des éléments essentiels aux arbres est modulée par les conditions climatiques. Cependant, puisque les voies d'entrées de ces éléments dans les arbres sont les mêmes que celles empruntées par les contaminants, une portion des polluants atmosphériques peut être retenue dans les tissus végétaux. La pollution atmosphérique peut aussi avoir un impact sur les processus physiologiques des arbres. Par exemple, il est connu que le stress dû à la phytotoxicité des émissions de  $\text{SO}_2$  peut générer une diminution du taux de photosynthèse et éventuellement modifier les rapports isotopiques du carbone dans les arbres (Farquhar et al., 1989; Jedrysek et al., 2003; Savard et al., 2002; Savard et al., 2004; Wagner et Wagner, 2006). Conséquemment, les changements des rapports  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^2\text{H}$  dans les cernes de croissance sont en partie attribuable aux conditions climatiques sous lesquelles ces éléments ont été absorbés, alors qu'une autre partie peut être induit par la pollution atmosphérique ambiante (Savard, 2010). Il en va de même pour les concentrations en métaux, les isotopes du plomb et les valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les arbres. Une partie de ces éléments dans les cernes de croissance provient des éléments naturellement présents dans le sol, alors qu'une autre partie provient des dépôts de polluants atmosphériques (Bégin et al., 2010;

Savard, 2010). L'absorption de ces éléments est elle aussi modulée par les conditions climatiques. De plus, cette absorption est contrôlée par les changements de la qualité de l'air qui régulent l'ouverture stomatale, ainsi que par les communautés microbiologiques et les conditions édaphiques qui contrôlent en grande partie la biodisponibilité des métaux et de l'azote dans la solution du sol (ex. : Johannisson et Högberg, 1994; Högberget al., 2011) (Fig. 2).

#### 1.2.1.4. Application de la dendrogéochimie aux études environnementales

Le potentiel de l'approche dendrogéochimique pour reconstituer l'historique ou l'effet à long terme de la pollution atmosphérique sur les arbres vivant en milieu naturel, c'est-à-dire dans des conditions non contrôlées ou non expérimentales, a été démontré par plusieurs travaux de recherche impliquant les isotopes du carbone, de l'oxygène, de l'azote et du plomb ainsi que les concentrations en métaux. Des sites exposés à la pollution atmosphérique de sources ponctuelles ou linéaires, telle qu'une fonderie ou une autoroute, ont fait l'objet de plusieurs études, alors que des sites affectés par la pollution de sources diffuses ont été plus rarement étudiés (Tableau 1). Les rapports isotopiques du carbone sont l'indicateur le plus fréquemment utilisé dans les études dendrogéochimiques (Tableau 1). Cependant, il n'existe à ce jour qu'une seule étude démontrant le potentiel des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  dans les cernes de croissance pour reconstituer les émissions de  $\text{SO}_x$  (Rinne et al., 2009). Les études utilisant les rapports  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes pour identifier les sources des dépôts de  $\text{NO}_x$  ou les modifications du cycle de l'azote dans le sol sont peu nombreuses (Tableau 1). Dans ces études, les valeurs isotopiques de l'azote dans les cernes sont souvent combinées à celles du carbone, un indicateur dont la sensibilité à la pollution atmosphérique a été maintes fois prouvée. Le faible nombre d'études s'appuyant sur les valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes représente bien le débat entourant le potentiel de ces rapports isotopiques pour retracer l'historique des perturbations environnementales. La polémique découle du fait qu'une partie de l'azote est mobile dans les cernes de l'aubier (Merrill et Cowling, 1966; Nõmmik, 1966; Cutter et Guyette, 1993). Cette mobilité peut entraîner une modification des rapports isotopiques de l'azote et de la représentativité chronologique des réponses de l'arbre face aux changements chimiques du sol et de l'air. De plus, l'analyse des isotopes de l'azote est plus difficile que celle des isotopes du carbone ou de l'oxygène dont la concentration est beaucoup plus abondante dans le bois que celle de l'azote (Raven et al., 2007).

Au fil des années, il a été démontré que la combinaison de plusieurs indicateurs dendrogéochimiques dans une même étude permet de dresser un portrait plus réaliste de l'historique des contaminants atmosphériques d'un site comparativement à l'analyse d'un seul

indicateur (Jensen et Pedersen, 2006). À l'exception de la combinaison des concentrations de divers métaux, l'analyse simultanée de multiples indicateurs dendrogéochimiques dans une même étude n'est utilisée que depuis quelques années, soit depuis le début des années 2000. Néanmoins, la combinaison des isotopes du carbone ou de l'oxygène avec les concentrations de différents métaux demeure peu fréquente et les études combinant de nombreux indicateurs en contexte de pollution diffuse encore plus rares.

**Tableau 1.** Synthèse de la littérature, triée par ordre de parution, sur l'étude de la géochimie dans les cernes de croissance pour reconstituer la pollution atmosphérique ou pour étudier l'effet de la pollution de l'air sur les arbres en milieu naturel.

| Indicateur  | Source de la pollution<br>(type de polluants)                           | Espèce  | Auteurs                    |
|---|---|---|----------------------------|
| <b>Unique: isotope</b>  |   |   |                            |
| $\delta^{13}\text{C}$   | Fonderie ( $\text{SO}_2$ )  | 4 espèces non mentionnées                           | Freyer, 1979               |
| $\delta^{13}\text{C}$   | Fonderie ( $\text{SO}_2$ )  | <i>Pseudotsuga menziesii</i>                        | Martin et Sutherland, 1990 |
| $\delta^{15}\text{N}$   | Diffuse ( $\text{NO}_x$ )   | <i>Tsuga canadensis</i>                             | Poulson et al., 1995       |
| $\delta^{15}\text{N}$   | Diffuse   | <i>Quercus pubescens</i>                            | Penuelas et Estiarte, 1997 |
| $\delta^{13}\text{C}$   | Diffuse, industrielle ( $\text{SO}_2$ , $\text{NO}_x$ , $\text{NH}_3$ ) | <i>Pinus sylvestris</i> L.                          | Niemela et al., 1997       |
| $\delta^{13}\text{C}$   | Diffuse ( $\text{NO}_x$ )   | <i>Fagus sylvatica</i> L.                           | Duquesnay et al., 1998     |
| $\delta^{13}\text{C}$   | Urbaine ( $\text{SO}_2$ , $\text{O}_3$ )                                | <i>Abies firma</i> ,<br><i>Cryptomeria japonica</i> | Sakata et Suzuki, 2000     |
| $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,<br>$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,<br>$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,<br>$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,<br>$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ | Urbaine (Pb)  | <i>Celtis Australis</i>                             | Tommasini et al., 2000     |
| $\delta^{13}\text{C}$   | Diffuse   | Chênes subfossilisés                                | Jedrysek, 2003             |
| $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$   | Diffuse   | <i>Pinus sylvestris</i> L.,<br><i>Picea abies</i>   | Bindler et al., 2004       |
| $\delta^{15}\text{N}$   | Autoroute ( $\text{NO}_x$ )   | <i>Picea abies</i>                                  | Saurer et al., 2004        |
| $\delta^{13}\text{C}$   | Fonderie ( $\text{SO}_x$ )  | <i>Picea mariana</i> (Mill)                         | Savard et al., 2004        |

| Indicateur   | Source de la pollution<br>(type de polluants)   | Espèce   | Auteurs                         |
|--|---|--|---------------------------------|
| $\delta^{34}\text{S}$  | Diffuse, urbaine et rurale<br>( $\text{SO}_x$ ) | <i>Cryptomeria japonica</i> ,<br><i>Chamaecyparis obtusa</i> | Kawamura et al., 2006           |
| $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  | Diffuse (Pb)                                    | <i>Acer pseudoplatanus</i>                                   | Patric et Frammer, 2006         |
| $\delta^{13}\text{C}$  | Diffuse ( $\text{SO}_x$ , $\text{NO}_x$ )       | <i>Picea abies</i> [L.] Karst.                               | Pířová et al., 2008             |
| $\delta^{15}\text{N}$  | Industries locales ( $\text{NO}_x$ )            | <i>Pinus massoniana</i> L.                                   | Sun et al., 2010                |
| <b>Combiné: isotopes</b>   |   |  |                                 |
| $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ,<br>$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ | Raffinerie (Pb)                                 | 1 espèce non mentionnée                                      | Marcantonio et al., 1998        |
| $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$                            | Diffuse, périurbain                             | <i>Pinus densiflora</i> Sieb. et<br>Zucc.                    | Choi et al., 2005               |
| $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^2\text{H}$                               | Fonderie Cu ( $\text{SO}_x$ )                   | <i>Picea mariana</i> (Mill) BSP                              | Savard et al., 2005             |
| $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{18}\text{O}$ , $\delta^{15}\text{N}$    | Autoroute ( $\text{NO}_x$ des<br>véhicules)     | <i>Picea abies</i>   | Guerrieri et al., 2006          |
| $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{18}\text{O}$                            | Centrale électrique ( $\text{SO}_2$ )           | <i>Pinus sylvestris</i>                                      | Wagner et Wagner, 2006          |
| $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$                            | Diffuse, urbaine                                | Red oak, white oak, white<br>birch, Yellow birch             | Bukata et Kyser, 2007           |
| $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{18}\text{O}$ , $\delta^{15}\text{N}$    | Autoroute et raffinerie<br>( $\text{NO}_x$ )    | <i>Quercus cerris</i> ,<br><i>Picea abies</i>                | Guerrieri et al., 2009          |
| $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{18}\text{O}$                            | Industries locales ( $\text{SO}_x$ )            | <i>Quercus robur</i><br><i>Pinus sylvestris</i>              | Rinne et al., 2009              |
| $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$                            | Autoroute ( $\text{NO}_x$ des<br>véhicules)     | <i>Pinus pinea</i>   | Pattipaglia et al., 2010        |
| <b>Combiné : métaux*</b>   |   |  |                                 |
| [Cu], [Mn], [Pb], [Zn]   | Diffuse ( $\text{SO}_x$ , Pb)                   | Chênes   | Herrmann et al., 1978           |
| [Cd], [Zn], [Cu], [Pb]   | Fonderies ( $\text{SO}_x$ )                     | Non mentionnée   | Symeonides, 1979                |
| [Zn], [Al], [Fe], [Mo]   | Fonderie ( $\text{SO}_2$ )                      | <i>Pinus echinata</i>  | Baes Iii et McLaughlin,<br>1984 |
| [Zn], [Cd], [Cu]   | Industries ( $\text{SO}_x$ )                    | <i>Pinus sylvestris</i> L.                                   | Lukaszewski et al., 1988        |
| [Mg], [Al], [Ca], [Mn],<br>[Fe], [Cu], [Zn]                              | Urbaine, industrielle                           | <i>Picea rubens</i>  | Zayed et al., 1992              |

| Indicateur   | Source de la pollution<br>(type de polluants) | Espèce   | Auteurs                         |
|--|---|--|---------------------------------|
| [Cu], [Pb], [Zn], [Cd]   | Fonderie (SO <sub>x</sub> )                   | <i>Populus marilandica</i> ,<br><i>Populus balsamidera</i>   | Lukaszewski et al., 1993        |
| [Cd], [Pb]   | Usine (SO <sub>x</sub> , Cd, Pb)              | <i>Quercus robur</i> L.  | Eklund, 1995                    |
| Cd/Pb  | Alunière (Cd, Pb)                             | Chêne  | Eklund et al., 1996             |
| [Cd], [Pb]   | Industries locales                            | <i>Quercus robur</i> L.  | Jonsson et al., 1997            |
| [Pb], [Cd], [Zn], [Cu]   | Urbaine (SO <sub>x</sub> , NO <sub>x</sub> )  | <i>Abies religiosa</i>   | Watmough et Hutchinson,<br>1999 |
| [Pb], [Ca]   | Diffuse                                       | <i>Fagus grandifolia</i> Ehrh.   | Fisher et al., 2002             |
| Ca/Mn  | Diffuse                                       | <i>Pinus strobus</i>   | Martin, 2002                    |
| [Cu], [Cr], [Sr], [Ba],<br>[Zn], [Cd], [Ca], [Mg]                            | Diffuse                                       | <i>Pinus ponderosa</i>   | Padilla et Anderson, 2002       |
| [Cu], [Cd]   | Fonderie (Cu, Cd)                             | <i>Acer pseudoplatanus</i> L., <i>Tilia<br/>europaea</i> L., <i>Fagus<br/>sylvatica</i> L., <i>Fraxinus<br/>excelsior</i> L. | Watmough et Hutchinson,<br>2003 |
| Ca/Mg, Ca/Al   | Diffuse (NO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> )  | <i>Picea abies</i> , <i>Fagus<br/>sylvatica</i>  | Berger et al., 2004             |
| [Fe], [Zn], [Cu], [Cd],<br>[Mn], [Pb], [Sr]                                  | Mine  | <i>Picea engelmannii</i>   | Witte et al., 2004              |
| [Ca], [Mg], [Mn], [K],<br>[Fe], [Al]   | Diffuse (agents acidifiants)                  | <i>Acer saccharum</i> Marsh  | Kogelmann et Sharpe,<br>2006    |
| [Ca], [Mn], [Mg],<br>[Pb], [Sr], [Ba]  | Diffuse, urbaine                              | Chêne rouge et blanc   | Bukata et Kyser, 2008           |
| [Al], [Cr], [Mn], [Fe],<br>[Co], [Ni], [Cu], [Zn],<br>[Sr], [Cd], [Ba], [Pb] | Autoroute (émissions des<br>véhicules)        | <i>Pinus jeffreyi</i>  | Kirchner et al., 2008           |
| Ca/Mn, Mg/Mn,<br>Mn/Al   | Diffuse                                       | <i>Pinus massoniana</i> L.   | Kuang et al., 2008              |
| [Cd], [Co], [Cu], [Ni],<br>[Fe], [Zn]  | Fonderie (SO <sub>x</sub> )                   | <i>Picea mariana</i>   | Nkongolo et al., 2008           |
| [Cu], [Zn], [S], [As],<br>[Mg], [Pb], [Mn], [Ni]                             | Fonderie (SO <sub>x</sub> )                   | <i>Picea mariana</i> Mill. BSP   | Kozuskanich et al., 2009        |



| Indicateur   | Source de la pollution<br>(type de polluants)         | Espèce   | Auteurs                    |
|--|---|--|----------------------------|
| [Ca], [Mg], [Mn], [Al],<br>[Sr], [Ba]  | Diffuse, urbaine (SO <sub>x</sub> , NO <sub>x</sub> ) | <i>Abies fabri</i>   | Chen et al., 2010          |
| [Cd], [Cr], [Cu], [Ni],<br>[Pb], [Zn]  | Urbaine   | <i>Ulmus pumila</i> Linn   | Wu et al., 2010            |
| [Al], [Ni], [Pb]   | Diffuse   | ---  | Saint-Laurent et al., 2011 |
| <b>Combiné : isotopes &amp; métaux</b>   |   |  |                            |
| <sup>206</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb, [Pb]   | Diffus (Pb)   | <i>Quercus crispula</i>  | Bellis et al., 2002        |
| δ <sup>13</sup> C, δ <sup>2</sup> H, [Ca]  | Fonderie (SO <sub>x</sub> )                           | <i>Picea mariana</i> Mill. BSP,<br><i>Picea glauca</i> (Moench) Voss | Savard et al., 2002        |
| δ <sup>13</sup> C, <sup>206</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb,<br><sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb, Ca/Mn,<br>[Ca], [Cd], [Cd] | Fonderie (SO <sub>x</sub> )                           | <i>Picea mariana</i> (Mill)  | Savard et al., 2006        |
| δ <sup>13</sup> C, Ca/Al, Mg/Al  | Diffuse (SO <sub>x</sub> , NO <sub>x</sub> )          | <i>Picea abies</i> (L.) Karst  | Šantrůčková et al., 2007   |
| <sup>206</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb, [Pb],<br>[Cd], [Mn], [Ca],<br>[Mg]   | Fonderie (SO <sub>x</sub> , Pb)                       | <i>Pinus abies</i>   | Mihaljevič et al., 2008    |
| δ <sup>13</sup> C, δ <sup>15</sup> N, Ca/Al,<br>[N]  | Industries locales (NO <sub>x</sub> )                 | <i>Pinus densiflora</i>  | Kwak et al., 2009          |
| <sup>206</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb,<br><sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb,<br><sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb, [Pb] | Riveraine (produits<br>pétroliers)                    | <i>Fraxinus pennsylvanica</i><br>Marsh.                              | Saint-Laurent et al., 2009 |
| <sup>206</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb,<br><sup>208</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb, [Pb]  | Diffuse, urbaine                                      | <i>Picea abies</i> L   | Novak et al., 2010         |
| <sup>206</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb, [Co],<br>[Cu], [Mn], [Pb]  | Industries locales (SO <sub>x</sub> )                 | <i>Pinus oocarpa</i> ,<br><i>Pinus kesiya</i>                        | Mihaljevič et al., 2011    |

\* Étant donné le nombre élevé d'études utilisant les concentrations métalliques dans les cernes pour reconstituer l'historique de la pollution atmosphérique, la synthèse de ces articles a été abrégée, et ne concerne pas les études analysant un seul indicateur métallique.

### 1.3. Objectifs de l'étude

Il a été montré dans les sections précédantes que :

- les mesures directes de la pollution atmosphérique ne sont disponibles que pour de récentes et courtes périodes et qu'elles sont souvent incomplètes;
- les stations de mesure de la pollution atmosphérique ont une répartition géographique restreinte et sont principalement localisées dans les centres urbains;
- l'une des régions canadiennes les plus affectées par la pollution atmosphérique est le Corridor Windsor-Québec; et
- la dendrogéochimie peut potentiellement aider à reconstituer à haute résolution temporelle l'historique de la pollution atmosphérique d'un site.

Par conséquent, ce projet de recherche vise à fournir une vue d'ensemble du patron spatio-temporel de la pollution atmosphérique diffuse de la partie nord de l'Axe industriel Windsor-Québec. Afin de dresser un portrait réaliste de l'historique complexe de la qualité de l'air dans les milieux périurbains de l'axe étudié pour la période entre 1840 et 2007, ce projet de recherche utilise plusieurs indicateurs dendrogéochimiques sensibles aux perturbations environnementales d'origine anthropique. Le but principal de reconstituer la pollution atmosphérique diffuse du nord du Corridor Windsor-Québec par l'approche dendrogéochimique a été réalisé à travers trois objectifs.

- L'un de ces objectifs concerne le débat existant dans la littérature à propos de l'impact de la mobilité radiale de l'azote dans les cernes sur la validité de cet indicateur pour reconstituer la succession des perturbations environnementales. Ainsi, ce projet d'étude vérifiera le potentiel des séries des concentrations ( $[N]$ ) et des rapports isotopiques ( $\delta^{15}N$ ) de l'azote dans les cernes de croissance de cinq peuplements forestiers pour reconstituer les perturbations majeures du cycle de l'azote sur un vaste territoire (Section 3, Article II). Par le fait même cette étude tentera d'évaluer si l'impact de la mobilité de l'azote sur les séquences des concentrations et les valeurs isotopiques de l'azote dans les cernes de croissance est minimisé par l'application d'un prétraitement du bois (Section 3, Article I).
- L'objectif suivant est d'évaluer la pertinence de combiner plusieurs indicateurs dendrogéochimiques dans les cernes de différentes espèces arborescentes pour réaliser la rétrospective de la pollution atmosphérique de la région étudiée. Plus spécifiquement, les indicateurs étudiés dans les cernes de croissance sont les valeurs isotopiques du carbone, de l'oxygène, de l'azote et du plomb ainsi que les

concentrations en azote (N) et en éléments métalliques, c'est-à-dire en aluminium (Al), en arsenic (As), en calcium (Ca), en cadmium (Cd), en cuivre (Cu), en manganèse (Mn), en molybdène (Mo), en thallium (Tl), en zinc (Zn), en antimoine (Sb) et en plomb (Pb). Cet objectif permettra aussi de comparer le comportement dendrogéochimique de ces indicateurs provenant de quatre espèces forestières différentes réparties en cinq peuplements, soit le *Fagus grandifolia* Ehrh., le *Thuja occidentalis* L., le *Pinus strobus* L. et le *Picea rubens* Sarg. L'analyse d'autant d'indicateurs géochimiques sur un nombre aussi élevé d'espèces forestières n'a, à ce jour, jamais été réalisée.

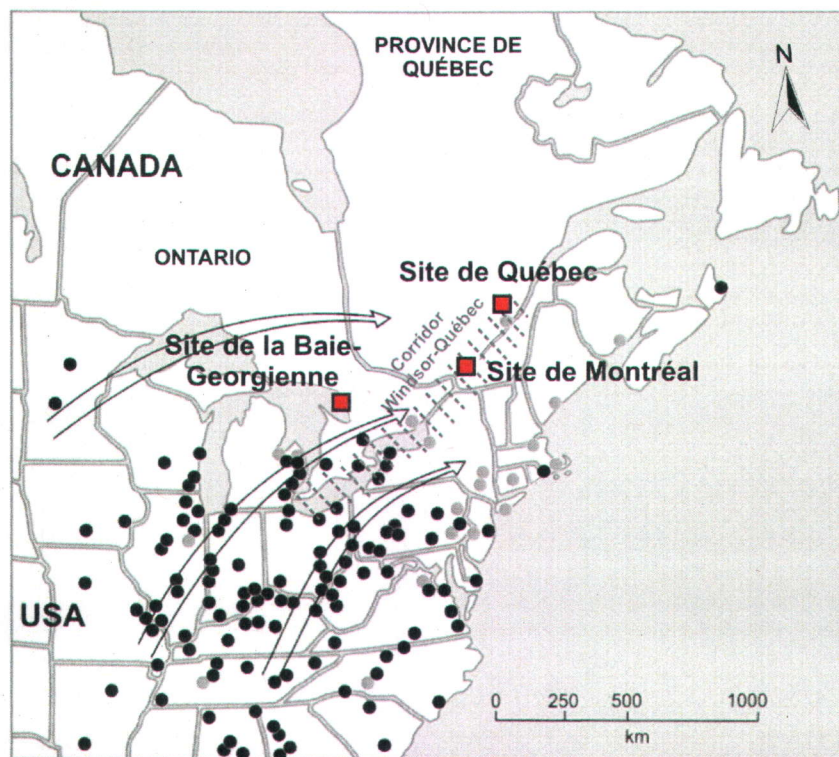
- Finalement, un objectif majeur de l'étude consiste à séparer clairement la portion des séries dendrogéochimiques contrôlée par les conditions climatiques de celle induite par la pollution atmosphérique (Section 3, Article III & IV).

### 1.3.1. Les sites d'étude

Avant de décrire les sites d'étude, il importe de préciser que ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre du Programme des Géosciences Environnementales de la Commission Géologique du Canada-Québec (CGC-Q), plus particulièrement dans la foulée du projet « Corridor Windsor-Québec » dirigé par la Dr. Martine M. Savard. Dans le cadre de ce projet, quatre peuplements de deux sites d'étude avaient été sélectionnés pour l'étude des isotopes de l'azote, du carbone et de l'oxygène. Aucune étude des isotopes du plomb et des concentrations en métaux n'avait été effectuée sur ces sites.

Le premier site étudié (44°52' N, 79°52' O) représente la partie sud-ouest du Corridor Windsor-Québec. Il est situé sur l'île Beausoleil dans le Parc national des Îles-de-la-Baie-Georgienne, dans la province de l'Ontario (site de la BG; Figure 3). Le site de la BG fait partie d'une aire protégée couvrant une superficie de 14 km<sup>2</sup>. La combinaison des données de trois stations météorologiques (6110605, 6110606, 6163156) et des Données Climatiques Canadienne Ajustées et Homogénéisées (DCCAH) d'Environnement Canada indiquent que la température moyenne estivale (juin à août) des environs de la Baie-Georgienne est de 20°C, et que les précipitations annuelles moyennes (janvier à décembre) sont d'environ 1000 mm pour la période entre 1880 et 2007. Dans le cadre du Programme de la CGC-Q, deux espèces forestières ont été sélectionnées à une altitude d'environ 200 m. La première espèce est le hêtre d'Amérique (*Fagus grandifolia* Ehrh). Les hêtres sélectionnés pour l'étude dendrogéochimique ont entre 140 et 149 ans, et font partie d'une hêtraie presque pure et bien définie située dans la partie sud de l'île Beausoleil (Figure 4A). La hêtraie est développée sur des alluvions aux sols brunisoliques de la province géologique des Basses-Terres du Saint-

Laurent. Ces sols sont caractérisés par un pH moyen de 5.4 et peuvent être épisodiquement inondés lors des périodes de haut niveau lacustre. L'autre essence forestière étudiée est le thuya occidental (*Thuja occidentalis* L.; Figure 4B). Les thuyas choisis pour l'étude dendrogéochimique sont âgés de 160 à 180 ans et croissent dans la partie sud-est de l'île, sur des sols argileux (gleysoliques) mal drainés appartenant à la province géologique de Grenville (Bouclier Canadien).



**Figure 3.** Carte localisant les sites d'études de la Baie-Georgienne (Ontario), de Montréal (Québec) et de Québec (Québec), ainsi que le Corridor Windsor-Québec (lignes pointillées), les centrales énergétiques au charbon (cercles noirs) et au gaz naturel (cercles gris), ainsi que la direction des vents dominants (flèches) qui transportent la pollution des États-Unis vers le nord-est.



**Figure 4.** Photographies illustrant les conditions de croissance des hêtres (A) et des thuyas (B) du site de la Baie-Georgienne, des hêtres (C) et des pins (D) du site de Montréal, et des épinettes rouges du site de Québec (E-F).

Le deuxième site sélectionné ( $45^{\circ}25' N$ ,  $73^{\circ}57' O$ ) se trouve au centre du corridor étudié, à l'extrémité ouest de l'île de Montréal, dans la province de Québec (site de Mtl; Figure 3). Le site d'étude fait partie de l'Arboretum Morgan, une aire protégée de 245 hectares appartenant depuis 1945 à l'Université McGill. Les données météorologiques du DCCAHE d'Environnement Canada indiquent que la température moyenne estivale des environs du site d'étude est de  $20^{\circ}C$  et que les précipitations annuelles moyennes sont d'environ 900 mm pour la période entre 1880 et 2007. Toujours dans le cadre du Programme de la CGC-Q, deux essences forestières y ont été choisies. La première espèce est le hêtre d'Amérique qui croît au nord-est de l'arboretum et dont les arbres sélectionnés pour les analyses dendrogéochimiques ont entre 130 et 138 ans (Figure 4C). La seconde espèce analysée est le pin blanc (*Pinus strobus* L.; Figure 4D). Le peuplement de pins est situé dans la partie sud du site et les arbres

analysés ont entre 111 et 143 ans. Les deux peuplements croissent à une altitude d'environ 40 m, sur des sols brunisoliques développés dans des dépôts alluviaux sableux faisant partie de la province géologique des Basses-Terres du Saint-Laurent. Le sol de la hêtraie est nettement plus acide que celui analysé au site de la BG et est caractérisé par un pH moyen de 4.2.

Les analyses des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{15}\text{N}$  des quatre peuplements de ces deux sites ont été effectuées par l'équipe de la CGC-Q (Tableau 2). Les analyses ont été réalisées à une résolution biannuelle (deux ans) pour la période de 1880-81 à 2002-03. Aucun des résultats  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  obtenus pour la BG n'a été interprété avant le présent projet de recherche.

Cette étude, dans le cadre du Programme de la CGC-Q, explore avant tout de manière exhaustive un troisième site représentant la partie nord du Corridor Windsor-Québec. Ce site d'étude (47°04' N, 71°32' O) fait partie de la Réserve écologique de Tantaré qui se situe à une quarantaine de kilomètres au nord-ouest de la ville de Québec, dans la province de Québec (site de Qc; Figure 3). La réserve couvre un territoire de 1450 hectares et est protégée depuis 1978 par le Ministère de l'Environnement du Québec, et antérieurement, par la famille Ross. La combinaison des données de quatre stations météorologiques (7016280, 7016294, 7018574, 7016675) et du DCAH d'Environnement Canada indiquent que la température moyenne estivale des environs du site d'étude de Québec est de 18°C et que les précipitations annuelles moyennes sont d'environ 1100 mm pour la période entre 1880 et 2007. À l'exception de fréquent chablis et de quelques épidémies de la tordeuse des bourgeons de l'épinette, le site d'étude n'a subi aucune perturbation écologique majeure depuis environ 350 ans (Payette et al., 1990). L'étude dendrogéochimique de ce site est particulièrement intéressante puisque des analyses géochimiques de l'eau (Torre *et al.*, 2000) et de sédiments lacustres (Gallon et al., 2004; Ouellet et Jones, 1983) ont été effectuées dans le lac Tantaré situé à quelques dizaines de mètres du peuplement échantillonné. Des études à long terme de la dynamique écologique de la réserve (Houle, 1992; Payette et al., 1990) ont aussi été effectuées dans le secteur. Un seul peuplement a été choisi pour les études dendrogéochimiques au site de Qc. Les arbres sélectionnées sont de vieilles épinettes rouges (*Picea rubens* Sarg.), âgées de 236 à 280 ans, toujours en santé et installées à une altitude entre ~530 et 550 m sur des replats de dimension restreinte le long d'une pente prononcée d'environ 40° (Figure 4E). De par son altitude et son orientation (exposé au sud-ouest), le site de Qc fait face aux vents dominants possiblement chargés de polluants atmosphériques de sources diffuses. Tel que mentionné précédemment, le peuplement forestier est principalement affecté par une dynamique de chablis, qui se traduit par un sol couvert de débris ligneux (Figure 4F). Le site de Qc fait partie de la province géologique du Bouclier Canadien et les épinettes croissent sur un sol podzolique dérivé de till et de colluvions de versant. Les sols du site de Qc sont relativement minces (~60 cm) et acides

(pH moyen de 3.8). De telles conditions font de ce site un endroit favorable à la reconstitution de l'historique des polluants atmosphériques de la région par la dendrogéochimie ainsi qu'à l'approfondissement de nos connaissances sur les impacts de la pollution diffuse sur les arbres. La période couverte par les analyses dendrogéochimiques au site de Qc est donc plus longue que celle aux deux autres sites d'étude et s'étend de 1840-41 à 2007. Ce long recul historique permettra d'évaluer de manière exhaustive les rapports isotopiques d'éléments choisis et la concentration des contaminants dans les arbres, et ce, depuis la fin de la période préindustrielle. De plus, la période entre 1880 et 1915 ainsi que celle entre 1970 et 2007 ont été analysées annuellement. Ces analyses à haute résolution ont été réalisées dans le but d'obtenir une meilleure corrélation entre les données dendrogéochimiques, climatiques et celles des polluants atmosphériques, ainsi que pour réduire la période de calibration des modèles générés (détails expliqués à la Section 2.3).

### 1.3.2. La méthodologie

La même méthodologie a été appliquée à chacun des sites. Cependant, puisque l'analyse des sites de la BG et de Mtl avait déjà été amorcée par l'équipe de la CGC-Q, le travail réalisé lors de ce projet diffère parfois entre les sites. Les étapes suivantes ne représentent que celles effectuées dans le cadre de la présente étude.

- Trente arbres au site de Qc ont été échantillonnés avec une sonde de Pressler de 5 et de 12 mm dans le but d'obtenir assez de matériel pour réaliser les analyses dendrogéochimiques. Les analyses dendrochronologiques pour chacun des sites d'étude ont permis de dater les échantillons, de connaître les conditions de croissance et la dynamique des forêts étudiées, ainsi que de sélectionner les trois arbres dédiés aux analyses dendrogéochimiques.
- Les conditions de croissance de chaque arbre sélectionné pour les analyses géochimiques ont été interprétées à partir des séries dendrochronologiques dans le but d'identifier les événements écologiques qui pourraient influencer les profils géochimiques.
- Un pédon a été échantillonné au site de la BG, près des thuyas, et trois pédons l'on été au site de Qc. L'étude des pédons (Qc, Mtl et BG) et de tous les horizons pédologiques ont été analysés pour connaître leur pH, leurs concentrations en Al, As, Ca, Cd, Cu, Mn, Mo, N, Ti, Zn, Sb et en Pb, ainsi que leurs valeurs isotopiques de l'azote ( $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ) et du plomb ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) (Tableau 2).

- La concentration en Al, As, Ca, Cd, Cu, Mn, Mo, N, Ti, Zn, Sb et en Pb, ainsi que les rapports isotopiques du plomb ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) dans les cernes de croissance des arbres sélectionnés pour la dendrogéochimie ont été mesurés pour chacun des sites (Tableau 2).
- Les analyses des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{15}\text{N}$  ont été effectuées pour les épinettes rouges du site de Qc (Tableau 2) ainsi que pour les années 2004-05 et 2006-07 du site de la BG et de Mtl.
- Les résultats de chacun des sites ont ensuite été analysés statistiquement et interprétés.

**Tableau 2.** Nombre d'analyses effectuées précédemment par la CGC-Q et au cours de ce projet de recherche (nombres en gras).

|                                | Baie-Georgienne |                | Montréal       |                | Québec         | Total de l'étude | Total |
|--------------------------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------|-------|
|                                | Hêtre           | Thuya          | Hêtre          | Pin            | Épinette rouge |                  |       |
| <b>Arbres</b>                  |                 |                |                |                |                |                  |       |
| No. d'arbres dendrochronologie | 11              | 13             | 12             | 20             | <b>30</b>      | <b>30</b>        | 86    |
| No. d'arbres dendrogéochimie   | <b>3</b>        | <b>3</b>       | <b>3</b>       | <b>3</b>       | <b>3</b>       | <b>15</b>        | 15    |
| $\delta^{13}\text{C}$          | 184 - <b>4</b>  | 192 - <b>6</b> | 189 - <b>6</b> | 183 - <b>6</b> | <b>251</b>     | <b>273</b>       | 1023  |
| $\delta^{18}\text{O}$          | 184 - <b>4</b>  | 186 - <b>6</b> | 189 - <b>6</b> | 183 - <b>6</b> | <b>251</b>     | <b>273</b>       | 1015  |
| $\delta^{15}\text{N}$          | 184 - <b>4</b>  | ---            | 182 - <b>6</b> | 177 - <b>6</b> | <b>251</b>     | <b>267</b>       | 810   |
| [N]                            | 184 - <b>4</b>  | ---            | 182 - <b>6</b> | 177 - <b>6</b> | <b>251</b>     | <b>267</b>       | 810   |
| [Métaux]                       | <b>64</b>       | <b>64</b>      | <b>64</b>      | <b>64</b>      | <b>121</b>     | <b>377</b>       | 377   |
| Isotopes du Pb                 | <b>64</b>       | <b>64</b>      | <b>64</b>      | <b>64</b>      | <b>121</b>     | <b>377</b>       | 377   |
| <b>Sols</b>                    |                 |                |                |                |                |                  |       |
| No. de pédons                  | 1               | <b>1</b>       | ---            | 1              | <b>3</b>       | <b>4</b>         | 6     |
| pH                             | 6               | ---            | ---            | 9              | <b>17</b>      | <b>17</b>        | 32    |
| $\delta^{15}\text{N}$          | <b>6</b>        | <b>7</b>       | ---            | 7              | <b>17</b>      | <b>30</b>        | 37    |
| [N]                            | <b>6</b>        | <b>7</b>       | ---            | 7              | <b>17</b>      | <b>30</b>        | 37    |
| [Métaux]                       | <b>6</b>        | <b>7</b>       | ---            | 7              | <b>17</b>      | <b>30</b>        | 37    |
| Isotopes du Pb                 | <b>6</b>        | <b>7</b>       | ---            | 7              | <b>17</b>      | <b>30</b>        | 37    |

Les procédures détaillées de chacune des étapes liées à la préparation des échantillons et à leur analyse en laboratoire ne sont pas présentées ici puisqu'elles sont décrites dans les articles de la Section 3. Plus précisément, la méthodologie liée aux analyses des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes et des sols est décrite dans la Section 3, Article I et II. Celle liée à l'analyse des rapports  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  et  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ainsi que des



concentrations en métaux dans les cernes et dans les sols est décrite dans la Section 3, Articles III & IV. De plus, une description détaillée de chacune des étapes suivies lors de l'échantillonnage des cernes de croissance et des sols ainsi que de leurs analyses est présentée dans la Section 5, Annexe I.



SYNTHÈSE DES RÉSULTATS

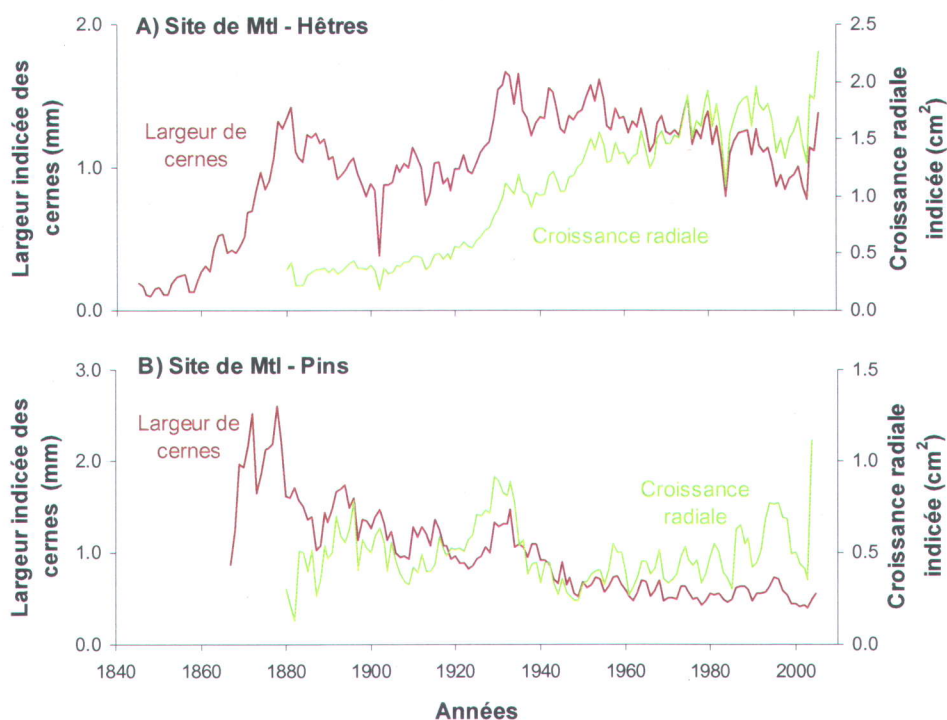
# ***Section*** **2**



## 2. SYNTHÈSE DES RÉSULTATS

### 2.1. Patrons de croissance et perturbations environnementales

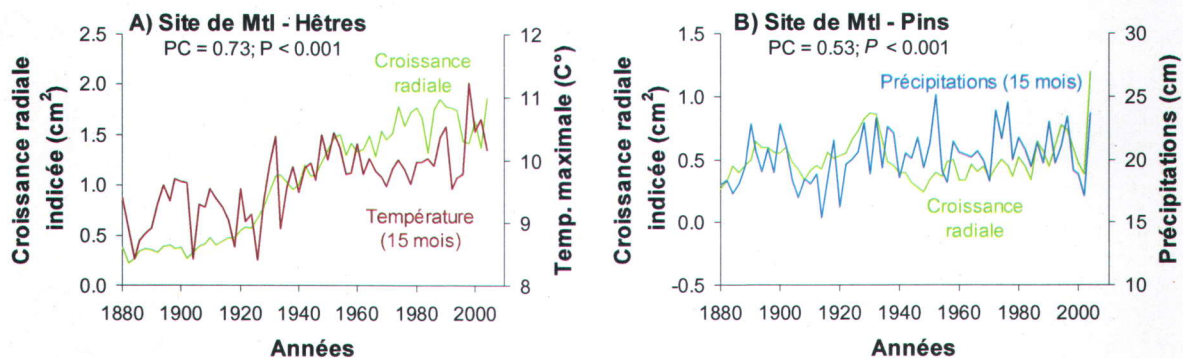
La dynamique des conditions environnementales naturelles et anthropiques à laquelle sont soumis les peuplements étudiés peuvent avoir un impact sur les résultats dendrogéochimiques. Il apparaît donc important de bien documenter cette dynamique pour pouvoir dresser un portrait réaliste de la pollution atmosphérique diffuse d'un site par le biais de la dendrogéochimie. Dans cette étude, l'évolution des conditions de croissance radiale a été déterminée à l'aide des séries de largeur de cernes de croissance ainsi que par l'étude de l'accroissement de la surface terrière (croissance radiale ( $\text{cm}^2$ ), des cernes en années calendaires et en années cambiales.



**Figure 5.** Série moyenne de la largeur indiquée des cernes et de la croissance radiale indiquée des hêtres (A) et des pins (B) au site de Montréal.

Les patrons de croissance à long terme des hêtres et des pins du site de Mtl n'indiquent aucune perturbation majeure à l'échelle du site (Figure 5). Les patrons de croissance des hêtres

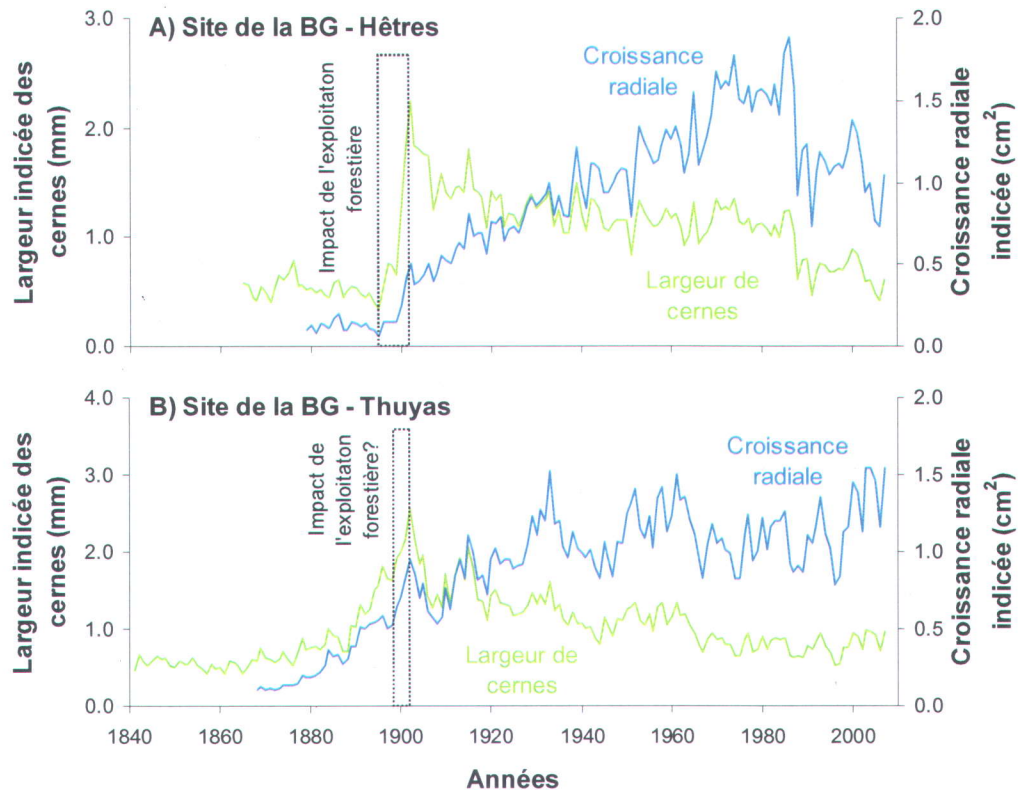
augmentent régulièrement puis se stabilisent durant les dernières décennies, indiquant que la population a atteint un stade de maturité (Figure 5A). Bien que les largeurs de cernes des pins diminuent au fil du temps, l'augmentation à long terme de la croissance radiale depuis 1950 indique que la population de pins n'a pas encore atteint un stade de maturité (Figure 5B). Les corrélations, exprimées par le coefficient de corrélation Pearson (PC), entre les tendances à long terme des patrons de croissance des hêtres et des pins avec certains paramètres météorologiques enregistrés par les stations d'Environnement Canada suggèrent fortement que les conditions climatiques sont demeurées le principal facteur contrôlant la croissance des peuplements au site de Mtl (Figure 6).



**Figure 6.** Exemple de synchronisme entre la tendance à long terme des conditions climatiques et de la croissance radiale indicée des hêtres (A) et des pins (B) du site de Montréal. Les paramètres météorologiques couvrent un intervalle de 15 mois, c'est-à-dire du mois de juin de l'année précédente au mois d'août de l'année en cours.

Au site de la BG, les patrons de croissance indiquent qu'un changement important est survenu dans l'environnement des hêtres à la fin du 19<sup>e</sup> siècle. Cette perturbation environnementale a provoqué une rapide augmentation de la croissance des hêtres entre 1896 et 1902 (Figure 7A). L'émission de plusieurs permis d'exploitation forestière délivrés entre 1864 et 1921 pour le secteur de l'Île Beausoleil (site de la BG) explique ce phénomène (Parcs Canada, 2009). La coupe d'arbres matures dans le secteur des hêtres aurait permis aux jeunes arbres de profiter de conditions plus favorables à leur croissance, telle qu'une luminosité accrue stimulant leur photosynthèse (Zimmermann et Ehleringer, 1990). Il est probable que des arbres aient aussi été abattus dans le secteur des thuyas. Cependant, comparativement aux hêtres étudiés, les individus plus âgés de ce peuplement à la fin du 19<sup>e</sup> siècle avaient alors atteint une hauteur où la compétition pour la lumière était déjà réduite (Figure 7B). Par conséquent,

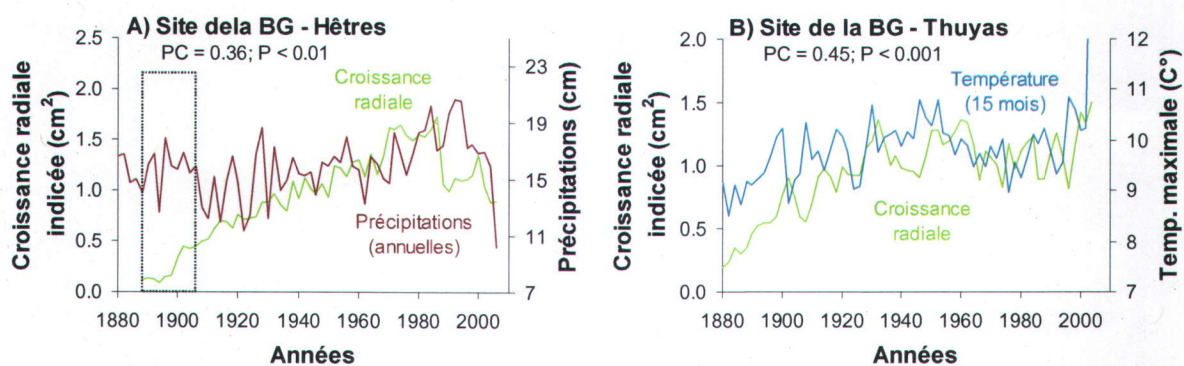
l'impact d'une ouverture du couvert forestier sur la croissance des thuyas aurait été secondaire. À l'exception de la période indiquant l'ouverture dans la canopée au site des hêtres de la BG, l'évolution à long terme des patrons de croissance des arbres du site de la BG semble avoir été principalement contrôlée par les conditions climatiques (Figure 8).



**Figure 7.** Identification de l'impact d'une perturbation environnementale liée à la coupe d'arbres matures dans les séries de la largeur indiquée des cernes (ligne verte) et de la croissance radiale indiquée (ligne bleue) des hêtres (A) et des thuyas (B) du site de la Baie-Georgienne.

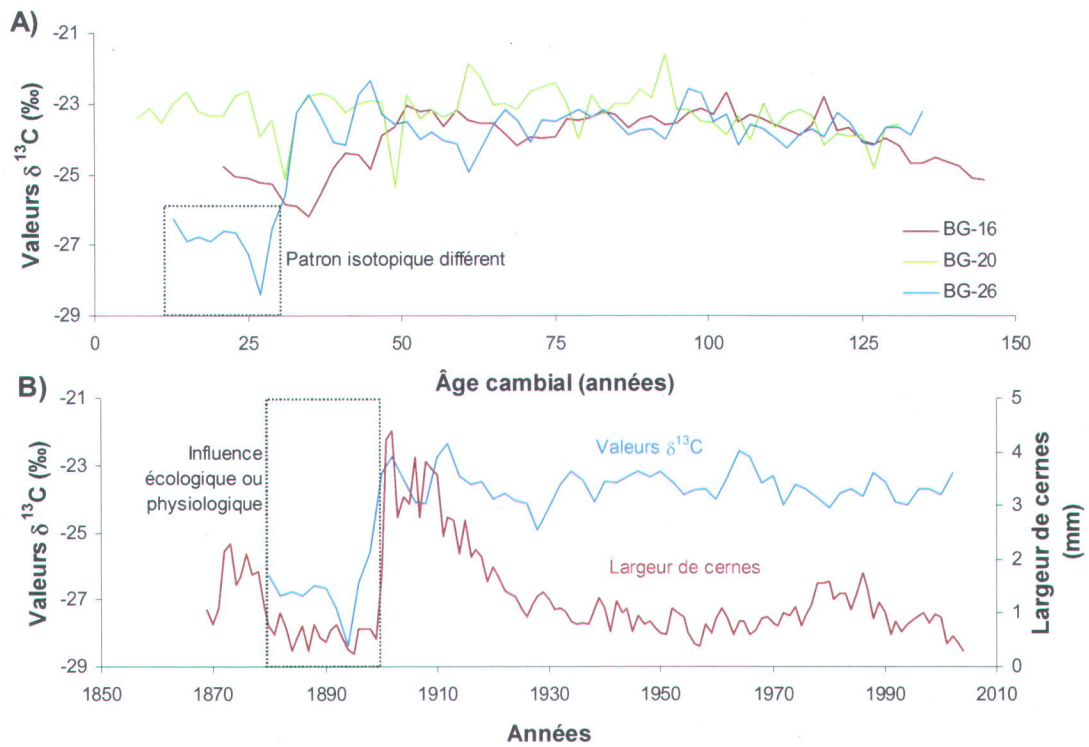
La création d'une ouverture dans le couvert forestier est importante puisqu'elle peut avoir un impact sur les rapports isotopiques dans les cernes de croissance. En effet, une voûte forestière fermée limite la quantité de lumière disponible aux feuilles des jeunes arbres et restreint ainsi leur taux de photosynthèse. Sous de telles conditions, les arbres au stade juvénile assimilent du  $\text{CO}_2$  rejeté par les autres végétaux et celui dégagé par le sol. Le rapport isotopique du carbone du  $\text{CO}_2$  déjà respiré et celui dégagé par le sol est plus léger que celui du  $\text{CO}_2$  provenant directement de l'atmosphère (Da Silveira Lobo Sternberg et al., 1989). Les

rapports des isotopes stables des jeunes arbres peuvent aussi être influencés par les changements physiologiques liés à leur développement structural (Duquesnay et al., 1998). Ces changements varient en fonction de l'âge de l'arbre et peuvent être causés, par exemple, par l'évolution de la surface des feuilles ainsi que celle de la densité du système foliaire (Duquesnay et al., 1998). Lorsque l'assimilation du carbone ou de l'oxygène par l'arbre est influencée par les conditions physiologiques (en fonction de l'âge) ou écologiques (effet de la canopée), les rapports isotopiques enregistrés dans les cernes peuvent ne pas être représentatifs des changements de la qualité de l'air ambiant. Pour vérifier si l'exploitation forestière au site de la BG ou si l'âge des arbres a influencé les rapports isotopiques du carbone, de l'oxygène et de l'azote, les résultats isotopiques des arbres de même peuplement ont été comparés entre eux selon leur âge cambial (voir exemple Figure 9A), puis en fonction de leur croissance radiale respective (voir exemple Figure 9B). Les valeurs d'une série dendroisotopique d'un arbre présentant un patron différent de celui des autres arbres de même espèce et étant potentiellement lié à leur âge ou à une condition environnementale particulière n'ont pas été incluses dans le calcul de la moyenne des séries isotopiques de chacun des peuplements forestiers étudiés. Cette étude a permis d'identifier les valeurs isotopiques du carbone et de l'oxygène de certains hêtres et thuyas du site de la BG qui ont été affecté par les phénomènes décrit précédemment, dont l'ouverture dans la canopée par la coupe forestière (Tableau 3). Les valeurs isotopiques des arbres du site de Mtl et de Qc n'ont démontré aucune perturbation liée à leur âge ou aux conditions de site (Tableau 3).

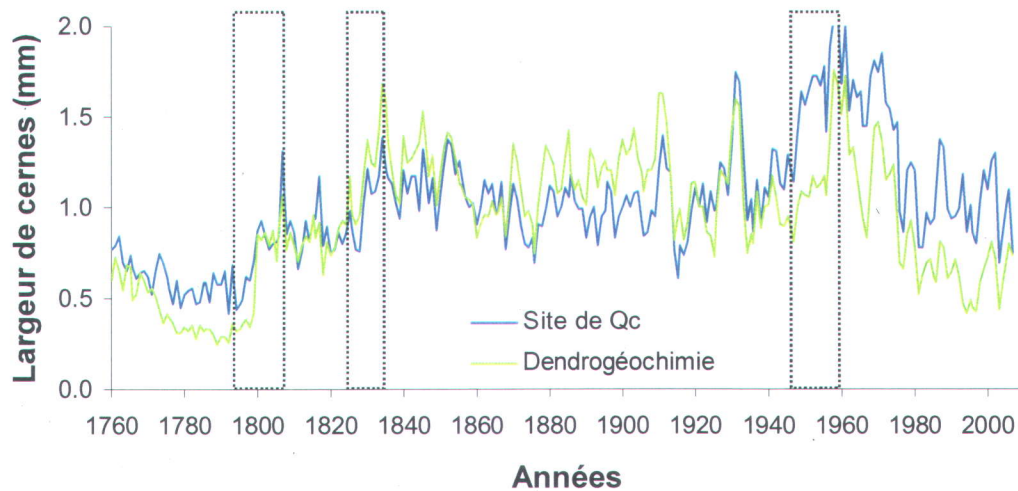


**Figure 8.** Exemple de synchronisme entre la tendance à long terme des conditions climatiques et de la croissance radiale indicée des hêtres (A) et des thuyas (B) du site de la Baie-Georgienne. La température maximale de 15 mois correspond aux données du mois de juin de l'année précédente jusqu'au mois d'août de l'année en cours.





**Figure 9.** Identification des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  d'un hêtre (BG-26) du site de la Baie-Georgienne dont la tendance diffère de celle des deux autres arbres utilisés pour les analyses dendrogéochimiques (A). Cette différence peut provenir de l'influence physiologique (âge de l'arbre) ou d'une perturbation écologique (exploitation forestière) (B).



**Figure 10.** Identification des périodes de chablis majeurs (rectangles) à partir des séries de largeurs de cernes des épinettes rouges du site de Québec et de celles des trois arbres utilisés pour les études dendrogéochimiques.

**Tableau 3.** Identification des périodes durant lesquelles les valeurs isotopiques du carbone, de l'oxygène et de l'azote dans les arbres étudiés ont été exclues des séries moyennes.

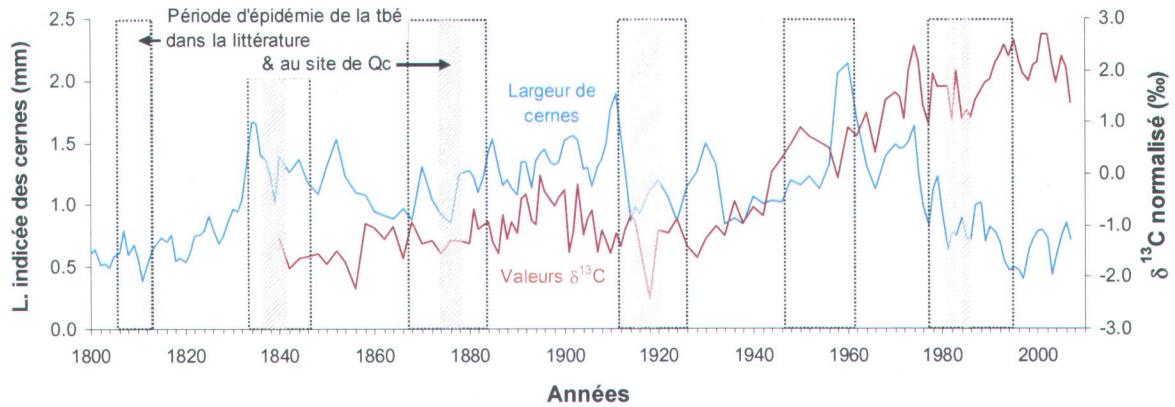
|                      |                  | No. arbre | Âge cambial (années) | Valeurs isotopiques   |                       |                       |
|----------------------|------------------|-----------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                      |                  |           |                      | $\delta^{13}\text{C}$ | $\delta^{18}\text{O}$ | $\delta^{15}\text{N}$ |
| <b>Site de Mtl</b>   | Hêtres           | Mtl-04    | 138                  | ---                   | ---                   | ---                   |
|                      |                  | Mtl-05    | 130                  | ---                   | ---                   | ---                   |
|                      |                  | Mtl-33    | 138                  | ---                   | ---                   | ---                   |
|                      | Pins             | Mtl-10    | 127                  | ---                   | ---                   | ---                   |
|                      |                  | Mtl-16    | 111                  | ---                   | ---                   | ---                   |
|                      |                  | Mtl-41    | 143                  | ---                   | ---                   | ---                   |
| <b>Site de la BG</b> | Hêtres           | BG-16     | 149                  | ---                   | 1880-1895             | ---                   |
|                      |                  | BG-20     | 140                  | ---                   | ---                   | ---                   |
|                      |                  | BG-26     | 141                  | 1880-1897             | 1880-1893             | ---                   |
|                      | Thuyas           | BG-28     | 160                  | ---                   | ---                   | ---                   |
|                      |                  | BG-32     | 169                  | ---                   | ---                   | ---                   |
|                      |                  | BG-37     | 180                  | 1880-1887             | ---                   | ---                   |
| <b>Site de Qc</b>    | Épinettes rouges | Qc-02     | 276                  | ---                   | ---                   | ---                   |
|                      |                  | Qc-15     | 236                  | ---                   | ---                   | ---                   |
|                      |                  | Qc-30     | 280                  | ---                   | ---                   | ---                   |

Le patron de croissance des épinettes rouges du site de Qc est complexe. Il porte d'abord l'empreinte de la dynamique des chablis (Payette et al., 1990). En étant renversé par de forts vents, certaines épinettes rouges matures créent une ouverture dans la canopée. Comme dans le cas d'une coupe forestière, cette ouverture modifie les conditions de croissance locales, principalement en permettant à la lumière de pénétrer sous la voûte forestière, et engendre une succession d'années de suppression suivit d'années d'augmentation de la croissance de certains arbres (Payette et al., 1990). Les épisodes majeurs de chablis dans le patron de croissance des épinettes rouges sont visibles à la fin du 18<sup>e</sup> siècle, vers 1830 et en 1950-60 (Figure 10). Le patron de croissance des arbres du site de Qc témoigne aussi de l'âge avancé de plusieurs épinettes rouges. Ces arbres forment le plus âgé des cinq peuplements forestiers étudiés dans ce projet (Tableau 3). La diminution de la croissance suivant le dernier épisode majeur de chablis (1950-60) est ainsi accentuée chez les arbres les plus âgés qui atteignent graduellement le stade de sénescence (Figure 10). Finalement, le patron de croissance des épinettes rouges est aussi marqué par plusieurs épisodes d'épidémies d'insectes forestiers

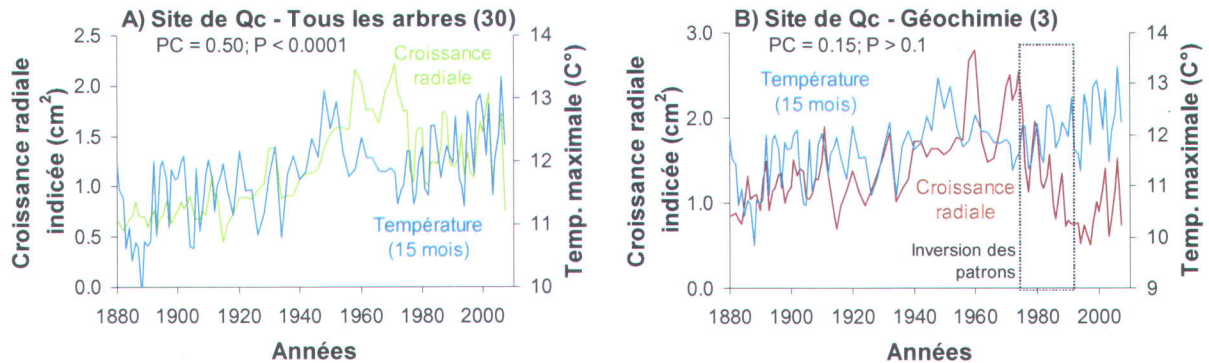
défoliateurs. L'épinette rouge est une espèce hôte secondaire de la tordeuse des bourgeons de l'épinette (*Choristoneura fumiferana* Clem.; tbé). Cet insecte défoliateur, bien connu en Amérique du Nord, se nourrit de la biomasse photosynthétique de l'arbre et provoque une réduction de sa croissance radiale (Morin et al., 2010). Ces périodes de diminution de la croissance produisent une forme typique en U ou en V dans la courbe des largeurs de cernes pour une durée de 5 ans ou plus qui est caractérisée par une faible variabilité interannuelle (Blais, 1962; Morin et al., 2010). Il est important de bien identifier les épisodes d'épidémies d'insectes défoliateurs puisque celles-ci peuvent mener l'arbre à développer un mécanisme compensatoire stimulant son taux de photosynthèse (Simard et al., 2008). Ce changement de comportement physiologique pourrait créer une augmentation des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  dans les cernes formés durant la période de l'épidémie et ainsi estomper le lien entre la valeur de l'indicateur dendrogéochimique et les conditions environnementales ambiantes que l'on cherche à mettre en évidence (ex. : climat, pollution). L'identification de la présence d'impact d'épidémies de la tbé dans le patron de croissance des arbres du site de Qc (Figure 11) a été réalisée grâce au programme Outbreak (Holmes et Swetnam, 1996). De plus, le patron de croissance des épinettes rouges a été comparé avec les épisodes d'épidémie de la tbé pour le secteur du parc des grands jardins (Boulanger et Arsenault, 2004; Morin, 1988) ainsi qu'avec une série de largeur de cernes d'une espèce forestière non-hôte de la tbé et présente dans le même secteur que le site de Qc. Ces techniques ont permis d'identifier quatre épidémies dans la série de largeur de cernes des épinettes rouges utilisées pour l'étude dendrogéochimique. La première couvre la période 1836 à 1840, la seconde de 1873 à 1978, puis de 1912 à 1916 et finalement, le dernier période se divise en deux phases, soit de 1976 à 1978 puis de 1981 à 1984 (Figure 11). Cette analyse a permis de constater que les périodes d'épidémie de la tbé n'ont pas créé un enrichissement des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  dans les cernes des arbres du site de Qc (Figure 11), et donc que ces valeurs peuvent être utilisées en tant qu'indicateur environnemental.

La comparaison entre la croissance radiale moyenne de tous les arbres étudiés au site de Qc et la température maximale du mois de juin de l'année précédente au mois d'août de l'année en cours ( $T_{\text{max}15\text{m}}$ ; paramètre météorologique ayant le PC le plus élevé) a démontré que la tendance à long terme de la croissance des arbres du site est contrôlée par les conditions climatiques (Figure 12A). Cependant, la même comparaison réalisée avec la croissance radiale moyenne des trois arbres utilisés en dendrogéochimie et le paramètre météorologique ayant le PC le plus élevé ( $T_{\text{max}15\text{m}}$ ) indique clairement que les conditions climatiques ne sont pas responsables de la diminution de la croissance pour la période 1974 à 1991 (Figure 12B). Tel que mentionné précédemment, cette diminution de la croissance a été

causée par l'impact combiné d'un retour à un taux de croissance normal suite à un chablis, à la sénescence des arbres et à une épidémie d'insectes défoliateurs. Cependant, il est aussi possible qu'un facteur externe, tel que la pollution atmosphérique diffuse, ait amplifié la diminution de la croissance des épinettes rouges du site de Qc entre 1970 et 1990. Plusieurs études ont observé une diminution de la croissance de certaines espèces forestières en présence de pollution atmosphérique provenant de source ponctuelle (Arp et Manasc, 1988; Šantrůčková et al., 2007) ou suite à une expérience réalisée en laboratoire (Novak et al., 2007). Comme il sera démontré dans les sections à venir, ces années représentent la fin de la période la plus polluée des dernières décennies. De plus, il a été confirmé que les arbres croissant dans des conditions difficiles sont plus sensibles au stress généré par leur environnement (Schweingruber et al., 1987). Au site de Qc, les conditions de croissance des épinettes rouges sont beaucoup plus ardues que celles des autres sites étudiés. Les arbres croissent sur un sol mince et faiblement tamponné, développé sur des rochers et dont l'espace disponible pour le système racinaire est restreint en raison de la forte pente et du substrat rocheux. Avec leur augmentation en âge et en taille, ces arbres peuvent connaître des conditions de croissance encore plus difficiles en raison de leur instabilité sur la pente et les bris de racines que cela peut provoquer. La reprise de croissance des trois épinettes rouges à partir de 1997 peut s'expliquer par l'absence d'épidémie d'insectes et une amélioration de la qualité de l'air entre 1990 et 2007 (à voir dans les sections subséquentes) permettant ainsi aux conditions climatiques de redevenir le principal facteur contrôlant la croissance des arbres. L'hypothèse selon laquelle la pollution atmosphérique diffuse aurait affecté la croissance des épinettes rouges du site de Qc ne peut cependant être démontrée sans équivoque.



**Figure 11.** Comparaison de la série des largeurs de cernes et de celle des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  des épinettes rouges du site de Québec avec les périodes d'épidémies de la tbé identifiées dans la littérature (rectangle; Blais, 1962; Boulanger et Arsenault, 2004) et celles qui sont visibles dans la croissance des arbres du site de Québec (zone hachurée).

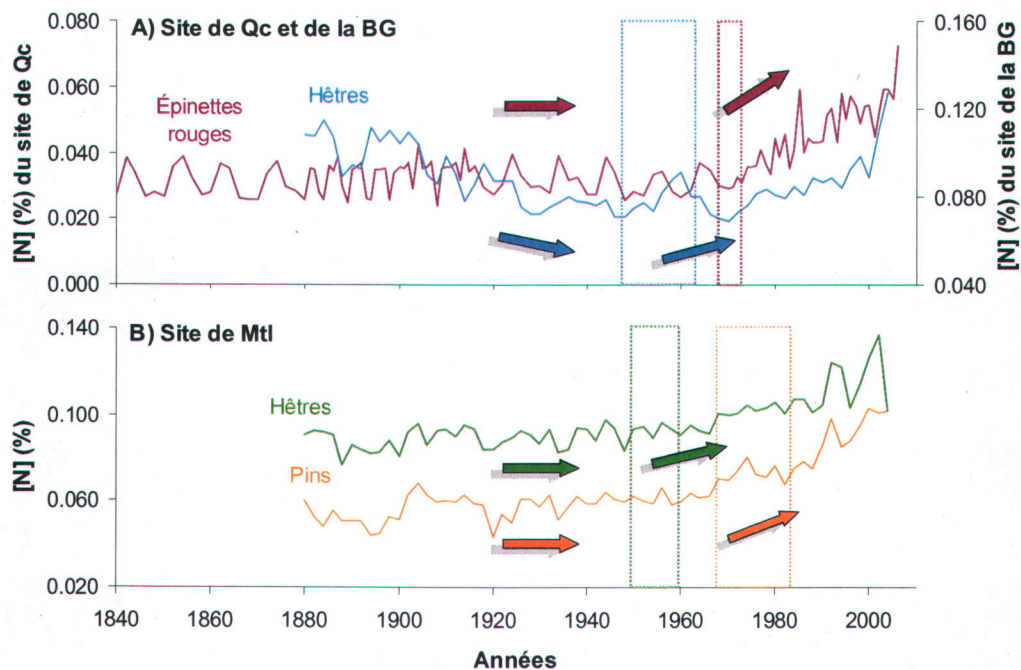


**Figure 12.** Relation entre la croissance radiale indiquée de tous les arbres étudiés au site de Québec et les températures maximales de 15 mois (juin de l'année précédente à août de l'année en cours; A), et entre la croissance radiale moyenne des arbres utilisés en dendrogéochimie et les températures maximales de 15 mois (B). Le rectangle montre la période pour laquelle les conditions climatiques ne sont pas responsables de la diminution de la croissance (1974 et 1991).

## 2.2. Identification des sources anthropiques d'azote et de métaux

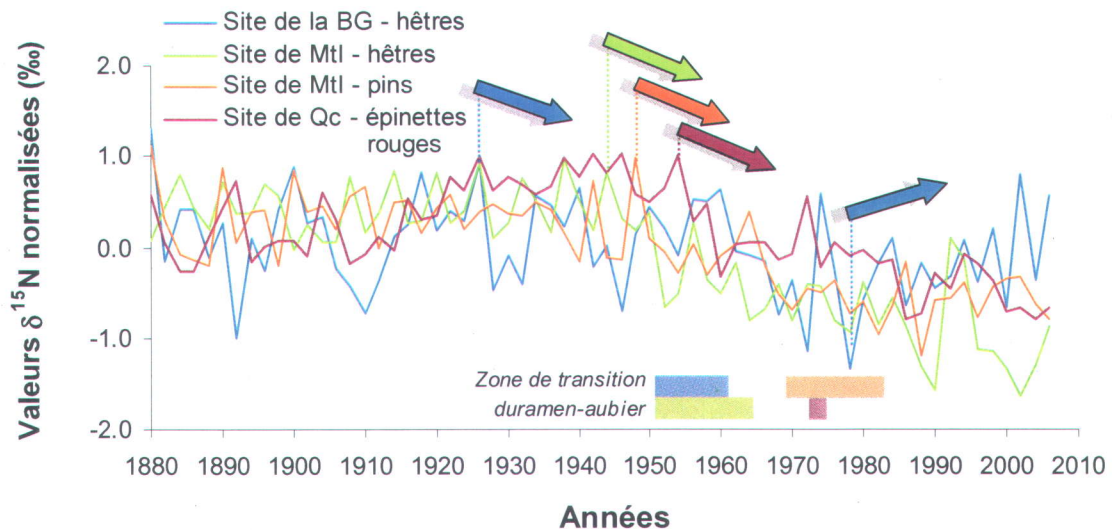
### 2.2.1. Principales sources anthropiques d'azote

L'étude des rapports isotopiques de l'azote dans les cernes de croissance a permis d'identifier les principales sources des dépôts de  $\text{NO}_x$  pour la partie nord de l'axe industriel Windsor-Québec. Les thuyas du site de la BG ont cependant dû être retirés de l'étude. En effet, l'analyse des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  et  $[\text{N}]$  dans les cernes des thuyas a été interrompue puisque la combustion de ce bois, même s'il avait subi un prétraitement, laissait des résidus affectant la performance du système d'analyse (analyseur élémentaire en flux continu avec un spectromètre de masse à rapport isotopique (AE-FC-IRMS)). Les prochains résultats présentés porteront donc sur les valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  et  $[\text{N}]$  des hêtres du site de la BG, des hêtres et des pins du site de Mtl, et des épinettes rouges du site de Qc.



**Figure 13.** Concentrations en azote dans les cernes de croissance des peuplements étudiés. Les rectangles représentent la période de transition entre le duramen et l'aubier et les flèches les changements de la tendance à long terme pour chacune des essences forestières. Chaque peuplement est caractérisé par une couleur distincte.

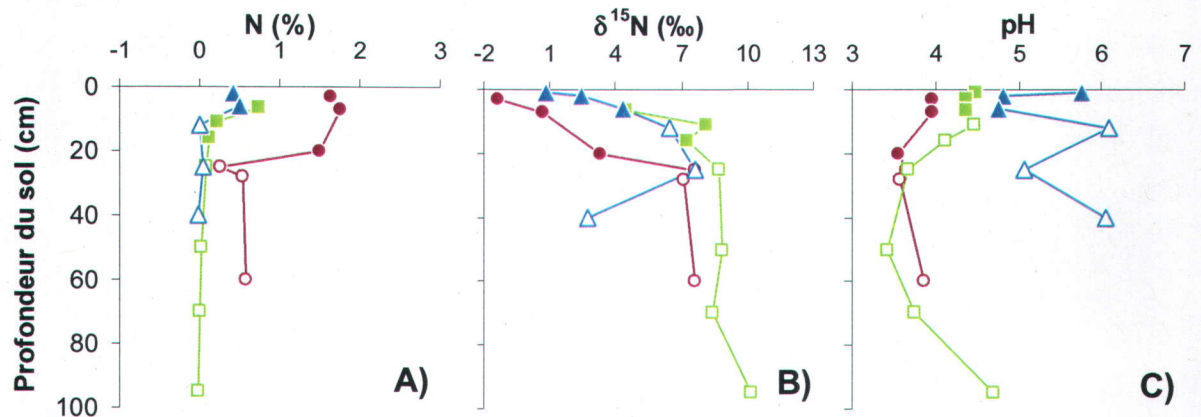
Les concentrations en azote dans les arbres des peuplements étudiés dans ce projet de recherche indiquent que les processus physiologiques actifs dans la zone de transition duramen-aubier influencent les patrons temporels observés (Figure 13). Au site de Qc (Figure 13A) et de Mtl (Figure 13B), les concentrations en azote augmentent graduellement dans l'aubier, alors qu'au site de la BG, les concentrations en azote des hêtres diminuent dans le duramen, du cœur jusqu'à l'aubier, où elles augmentent ensuite (Figure 13A). Un test réalisé sur le bois d'une épinette rouge du site de Qc et sur celui d'un hêtre du site de Mtl a démontré que leur prétraitement, pour en extraire les solubles pouvant contenir une partie de l'azote mobile, ne modifiait pas significativement les concentrations en azote dans les cernes (détails dans la Section 3, Article I). Puisque le prétraitement du bois n'a pas été efficace pour diminuer l'influence des processus physiologiques de l'arbre sur ses concentrations en azote, les [N] dans les cernes ont été jugées inadéquats pour reconstruire les perturbations du cycle de l'azote.



**Figure 14.** Comparaison entre les valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes de chacun des sites. Les flèches indiquent les modifications de la tendance à long terme des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes, les lignes pointillées marquent le début de ce changement et les rectangles la zone de transition duramen-aubier pour chacun des sites. Chaque peuplement est caractérisé par une couleur distincte.

Le test a aussi montré que l'extraction des solubles organiques du bois par deux prétraitements différents (un prétraitement court réalisé dans un bain à ultrason, un prétraitement plus long réalisé dans un soxhlet) ne modifiait pas les valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes de l'épinette rouge et du hêtre de manière significative (détails dans la Section 3, Article

l). Ce résultat suggère que la mobilité de l'azote ne génère pas de fractionnement isotopique important. De plus, les changements à long terme des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes des quatre peuplements étudiés ne sont pas synchrones avec la zone de transition duramen-aubier (Figure 14). Ces deux observations suggèrent fortement que les valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes constituent un bon indicateur des perturbations environnementales. Les séries des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  des essences forestières étudiées ont permis de tester cette hypothèse.



**Figure 15.** Comparaison des concentrations en azote (A), des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  (B) et des pH (C) de chacun des horizons du sol du site de Québec (cercles violets), de Montréal (carrés verts) et de la Baie-Georgienne (triangles bleus). Les symboles pleins correspondent aux horizons organiques et les vides aux horizons minéraux.

Les tendances des [N] et des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans le sol en fonction de la profondeur sont similaires entre les sites étudiés et présentent des patrons fréquemment observés dans les sols (Figure 15A, B). Par exemple, la diminution des [N] dans les sols en fonction de la profondeur est principalement causée par l'utilisation de l'azote lors des activités microbiennes, telles que la décomposition, la minéralisation et la nitrification (Handley et Raven, 1992). Cette diminution est associée à une augmentation des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  en fonction de leur profondeur puisque l'utilisation préférentielle de l'isotope léger de l'azote ( $^{14}\text{N}$ ) lors des processus microbiens laisse un substrat enrichi en  $^{15}\text{N}$  (Billings et Richter, 2006; Handley et Raven, 1992; Nadelhoffer et Fry, 1994; Peterson et Fry, 1987).

La comparaison des séries de valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes du site de Qc et de Mtl montre que ces séries sont pratiquement identiques pour la période entre 1880 et 2007. Quant



à la série de valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes du site de la BG, elle est similaire à celle des deux autres sites pour la période entre 1880 et 1971 (Figure 14). Ces séries de valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes suivent la même tendance durant les périodes mentionnées, et ce, malgré les différences marquées entre les sites sur le plan des conditions écologiques et édaphiques. Par exemple, l'étude des horizons organiques et minéraux aux trois sites a mis en évidence leurs conditions d'acidité différentes (Figure 15C). Les valeurs de pH plus élevées dans le sol du site de la BG comparativement à celles du site de Qc et de Mtl indiquent que les conditions édaphiques y sont moins acides. Les espèces forestières étudiées et les conditions climatiques diffèrent aussi entre les sites. Ces facteurs (espèces arborescentes, conditions climatiques et édaphiques) influencent le cycle de l'azote dans le sol, dont les composantes des communautés microbiologiques, le taux d'ammonification, de nitrification et de dénitrification, ainsi que les valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  résultantes (Gessler et al., 1998; Högberg, 1997; Jussy et al., 2004). En dépit des différences entre les sites, les tendances similaires des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes pour les intervalles susmentionnés indiquent l'influence d'un facteur commun, tel que la pollution atmosphérique, sur les rapports isotopiques. Les valeurs enrichies au cours de la période précédant 1927, 1950 et 1956 pour le site de la BG, de Mtl et de Qc respectivement, ont été attribuées à un mélange d'azote naturel découlant du sol (+1 à +9‰; Högberg et al., 2006; Kendall et al., 2007; Kiga et al., 2000; Moore, 1977) et d'azote anthropique provenant majoritairement de la combustion des charbons (+4.8 à +13‰; Heaton, 1990; Kendall et al., 2007; Kiga et al., 2000; Xiao et Liu, 2002).

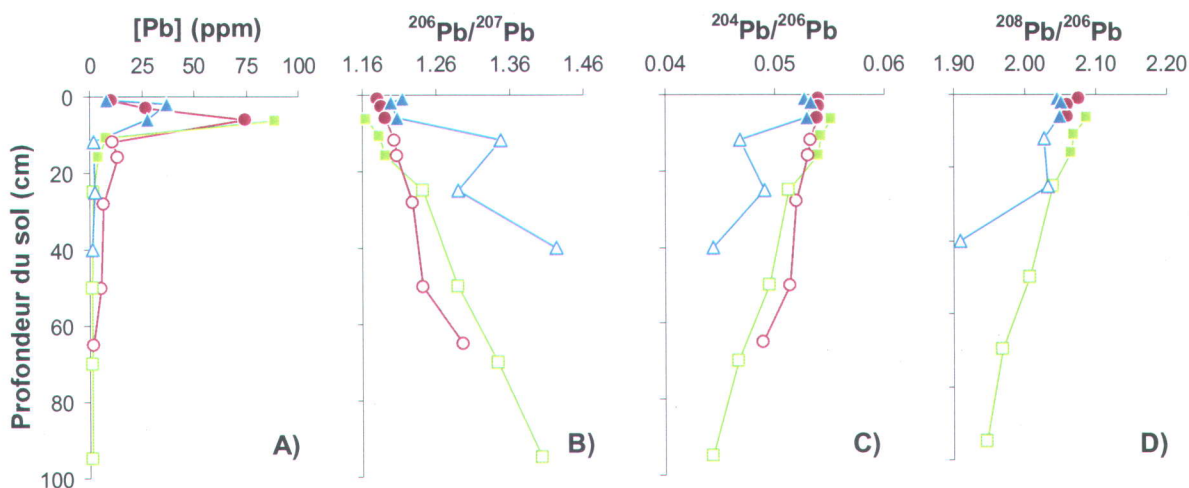
L'appauvrissement subséquent des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes de tous les sites aurait pu être généré par l'accumulation d'une quantité toujours croissante de  $\text{NO}_x$  émise par les véhicules dont les rapports isotopiques sont relativement appauvris en azote lourd (-13 to +3.7‰; Högberg et al., 2006; Kendall et al., 2007; Kiga et al., 2000; Moore, 1977). Les données concernant le nombre de véhicules immatriculés dans la province de Québec ont permis de lier statistiquement les quantités de  $\text{NO}_x$  émises par le pot d'échappement des véhicules au patron décroissant des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les arbres du site de Qc et de Mtl pour la période post-1949. L'appauvrissement des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  survenu au cours de la deuxième moitié du 20<sup>ème</sup> siècle pourrait aussi avoir été causé par les activités mycorhiziennes (Högberg et al, 2011). En milieu non saturé en azote, les arbres fournissent une quantité importante de carbone aux mycorhizes qui s'enrichissent alors en azote lourd, laissant aux arbres un azote appauvri en  $^{15}\text{N}$ . Contrairement aux valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les arbres des sites de Qc et de Mtl qui s'appauvrissent jusqu'en 2007, les valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  des hêtres du site de la BG s'enrichissent entre 1971 et 2007

(Figure 14). Cet enrichissement a été attribué à deux causes potentielles. L'une de ces causes est un retour de l'influence dominante des émissions de  $\text{NO}_x$  provenant de la combustion des charbons originant du sud ouest et transportées au site de la BG par les vents dominants (Savard et al., 2009b). L'autre explication suggère une saturation en azote des sols du site de la BG. Dans des sols saturés en azote, les arbres réduisent leur allocation en carbone aux mycorhizes, ce qui amène ces dernières à ne pas altérer la quantité de  $^{15}\text{N}$  lors du transfert de l'azote du sol aux arbres (Högberg et al., 2011). Finalement, la synchronicité interannuelle entre les valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes du site de Qc et les émissions de  $\text{NO}_x$  dans la province de Québec pour la période entre 1990 et 2006 a permis de constater que la quantité de  $\text{NO}_x$  et les types de polluants émis dans la province de Québec semblaient influencer directement le rapport  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes. Simultanément à cette influence, les valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes des épinettes rouges ont été influencées par les précipitations totales annuelles.

En plus de permettre l'identification des principales sources d'azote déposé au fil du temps sur la partie nord du Corridor Windsor-Québec, le projet de recherche a démontré que les patrons des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes des quatre peuplements n'étaient pas contrôlés par les processus physiologiques des différentes espèces forestières. L'étude suggère aussi que les valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les arbres peuvent servir d'indicateurs des perturbations du cycle de l'azote et ce, non seulement à l'échelle locale mais aussi régionale. Les détails de l'interprétation des séries de valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les arbres sont présentés dans la Section 3, Article II.

### 2.2.2. Principales sources anthropiques du plomb

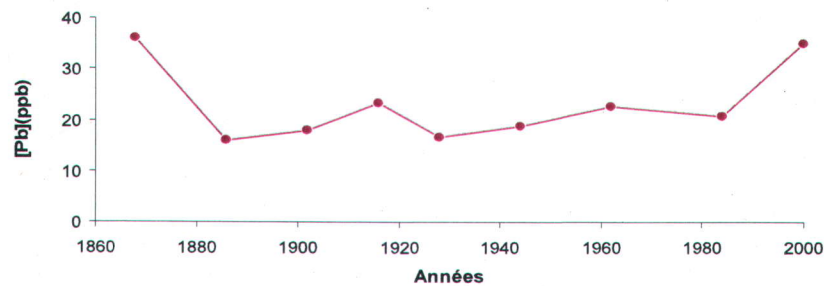
Les concentrations élevées en plomb dans les horizons organiques du sol des sites de Qc, de Mtl et de la BG suggèrent une accumulation du plomb de source atmosphérique (Figure 16A). Cette hypothèse est fortement supportée par la convergence vers des valeurs similaires des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  (Figure 16B),  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  (Figure 16C) et  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  (Figure 16D) dans les horizons organiques des trois sites étudiés.



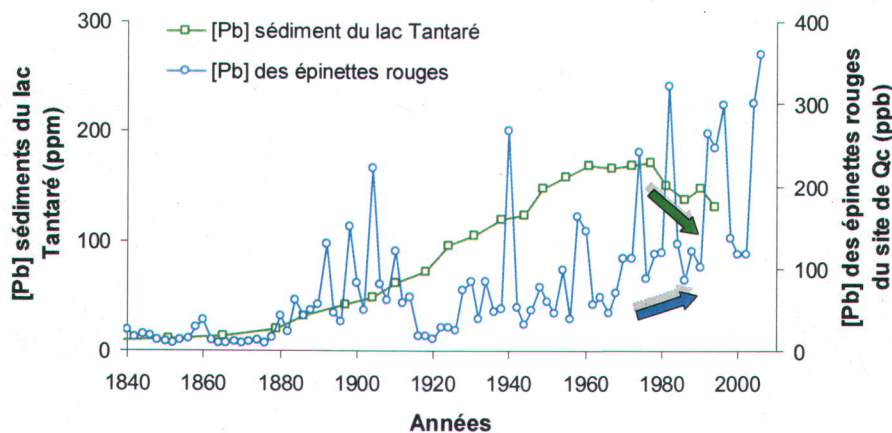
**Figure 16.** Concentrations en plomb (A) et rapports  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  (B),  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  (C) et  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  (D) dans les sols du site de Québec (cercles violets), de Montréal (carrés verts) et de la Baie-Georgienne (triangles bleus). Les symboles pleins correspondent aux horizons organiques et les vides aux horizons minéraux.

Ces mêmes indicateurs reliés au plomb ont été analysés dans les cernes de croissance de toutes les espèces étudiées dans ce projet. L'analyse préliminaire des concentrations en plomb et des rapports isotopiques du plomb dans les cernes des thuyas a révélé un patron dont le manque de variabilité à long terme suggère soit une mobilité radiale de l'élément dans le tronc, une exclusion du plomb par le système racinaire ou une remobilisation du plomb dans le sol lors des fréquentes périodes d'inondation (Figure 17). De plus, l'observation des séries des concentrations en Pb dans les résineux étudiés a mis en évidence certaines particularités pouvant aussi être liées à la mobilité du Pb. Tout d'abord, les concentrations en plomb dans les épinettes rouges du site de Qc augmentent graduellement du cœur vers l'écorce, alors que les concentrations en plomb dans les pins du site de Mtl suivent un patron à long terme très régulier, entrecoupés de pics irréguliers de concentrations élevées. De plus, la série des concentrations en Pb dans les épinettes rouges du site de Qc ne correspond pas au profil provenant des sédiments du lac Tantaré situé à moins de 1 km des résineux étudiés (Figure 18; Gallon et al., 2005). Une inversion des tendances des concentrations en plomb dans les cernes comparativement à celles des sédiments de lac est visible à partir de 1977. La diminution des concentrations en plomb depuis les années 1976-80 dans les sédiments du lac Tantaré apparaît toutefois dans les hêtres du site de Mtl et de la BG. Aussi, contrairement à ce qui est observé dans les hêtres du site de Mtl et de la BG, l'augmentation en [Pb] dans les résineux étudiés est positivement corrélée avec l'augmentation de leurs rapports  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  tout au long du 20<sup>ème</sup> siècle (Figure 18). Ce synchronisme suggère qu'une partie du plomb absorbée dans

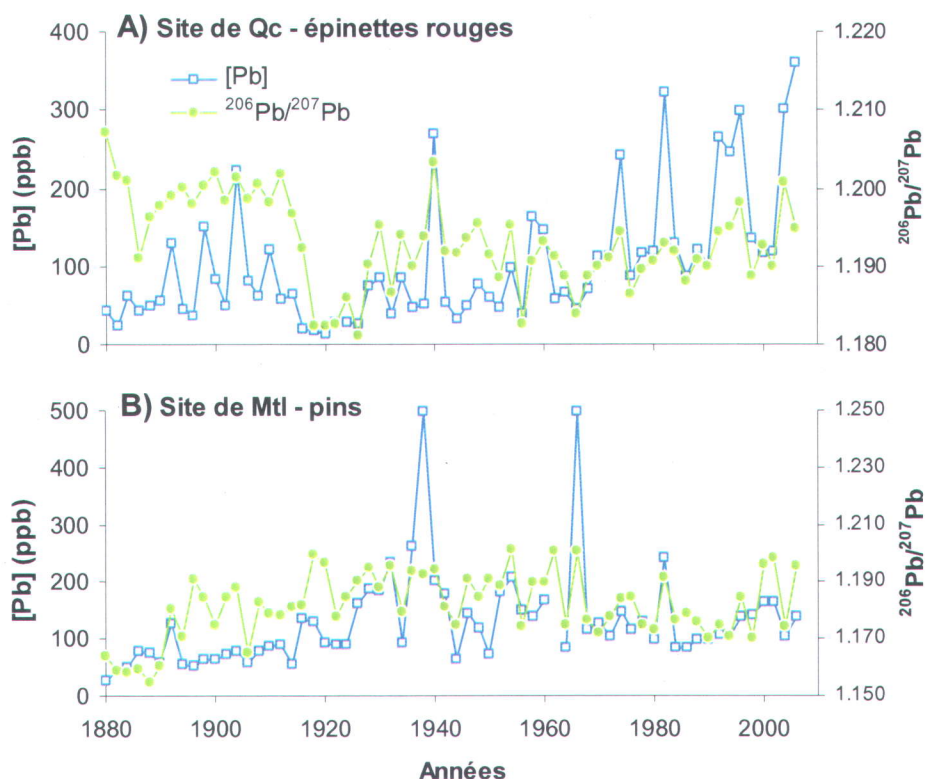
les plus vieux cernes des résineux et caractérisée par des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  élevés a migré vers les cernes de l'aubier. Une certaine mobilité du plomb à travers les cernes des épinettes rouges (total de 3 ans) a aussi été observée dans une étude réalisée en milieu contrôlé (Donnelly et al., 1990). Conséquemment, les cernes des épinettes rouges du site de Qc, des pins du site de Mtl et des thuyas du site de la BG ont été considérés inaptes à fournir un registre des perturbations reliées à l'accumulation du plomb d'origine atmosphérique. Les résultats dendrogéochimiques présentés ci-après ne concernent donc que les hêtres du site de Mtl et ceux de la BG. Les détails de l'interprétation des séries des concentrations et des rapports isotopiques du plomb dans les arbres sont présentés dans la Section 3, Article IV.



**Figure 17.** Concentrations en plomb dans les cernes des thuyas du site de la Baie-Georgienne montrant un patron dont l'absence de variabilité à long terme semble relié à un processus physiologique de l'arbre.



**Figure 18.** Comparaison entre la série des concentrations du plomb des épinettes rouges du site de Québec avec la série des concentrations du plomb des sédiments du lac Tantaré (Gallon et al., 2005) situé à proximité du site de Québec. Les flèches indiquent les tendances opposées des concentrations du plomb à partir de 1977.



**Figure 19.** Comparaison entre les concentrations en plomb et les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  dans les cernes de croissance des épinettes rouges du site de Québec (A) et des pins du site de Montréal (B) permettant de voir le synchronisme entre les deux indicateurs.

L'historique général des sources du plomb dans la partie nord du Corridor Windsor-Québec, tel que révélé par les profils dendrogéochimiques (Figures 20, 21 et 22), peut se résumer comme suit :

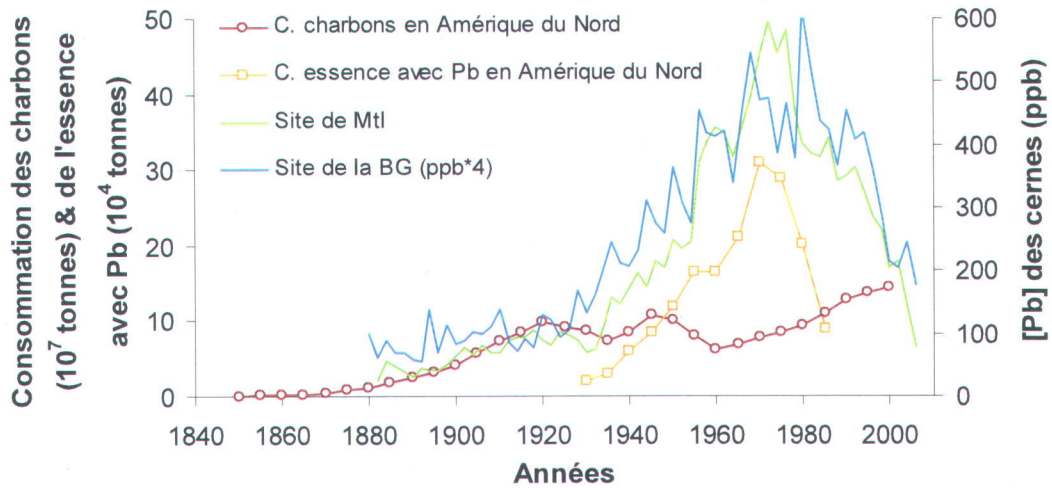
- en 1880, les concentrations en plomb sont faibles (Figure 20) et semblent provenir d'un mélange du plomb des horizons minéraux (source naturelle) et du plomb émis par la combustion de bois et de charbons américains (source anthropique; Figure 22 et 22).
- entre 1880 et 1920, les concentrations en plomb augmentent légèrement conséquemment à la hausse de la combustion des charbons américains (Figures 20 et 21);
- dans les années 1930, les teneurs en plomb ont augmenté drastiquement conséquemment à l'introduction des additifs au plomb dans l'essence en Amérique du Nord (1923) et par la croissance du nombre de véhicules et n'ont cessé de croître que

dans les années 1980 (Figure 20); au fil des années, la combustion de l'essence avec des additifs au plomb, dont les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  sont appauvris comparativement à ceux résultant de la combustion des charbons américains, est progressivement devenue la principale source de plomb (Figure 22 et 22);

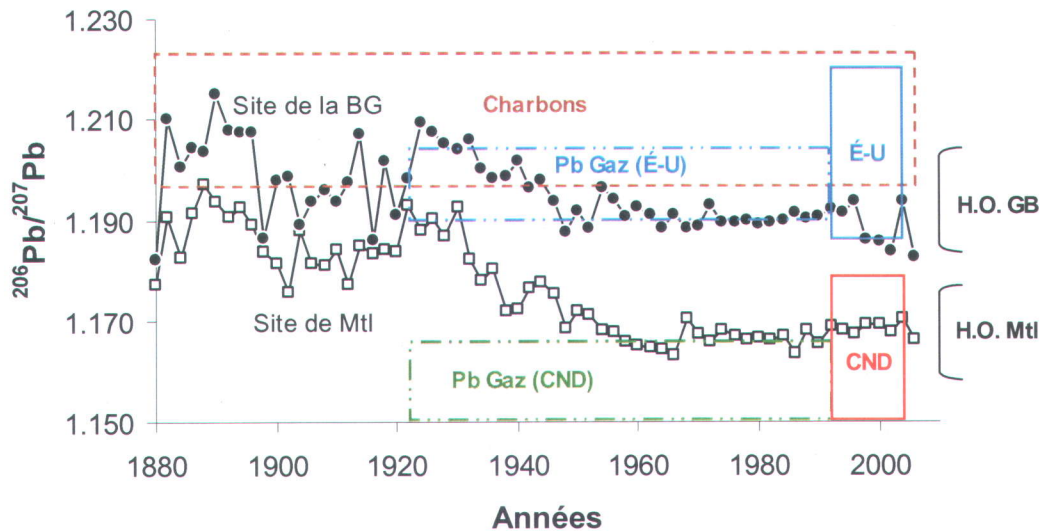
- vers la fin des années 1980, les concentrations en plomb ont rapidement diminué (Figure 20) en raison du retrait des additifs au plomb dans l'essence en Amérique du Nord (1992), puis de l'application de réglementations environnementales limitant les rejets industriels provenant du secteur industriel (ex. : le règlement sur la qualité de l'atmosphère, 1979); et,
- l'origine des concentrations en plomb des 20 dernières années n'est pas aussi évidente que celle des années précédentes; elle pourrait provenir de la combustion des charbons et, potentiellement, de matériel recyclé contenant du plomb.

En plus de permettre de jeter un regard sur l'historique des émissions du plomb, les résultats isotopiques des peuplements forestiers étudiés indiquent une tendance spatiale des émissions du plomb le long du Corridor Windsor-Québec. Tel qu'illustré aux Figures 21 et 22, les rapports isotopiques du plomb sont toujours plus faibles et plus près de ceux correspondant aux sources américaines dans les cernes des arbres du site de la BG comparativement aux valeurs isotopiques du plomb dans les cernes des arbres du site de Mtl. Cette tendance spatiale reflète une diminution de l'apport atmosphérique du plomb de source américaine du sud-ouest vers le nord-est de la zone d'étude, c'est-à-dire en fonction de la direction des vents dominants. La comparaison des valeurs isotopiques du plomb dans les arbres étudiés à celles des sédiments lacustres du secteur du lac Ontario (période entre 1943 et 1991; Graney et al., 1995) et dans des lichens situés le long du Fleuve Saint-Laurent et près des Grands Lacs du côté étatsunien (Carignan et al., 2002) confirme cette tendance spatiale.

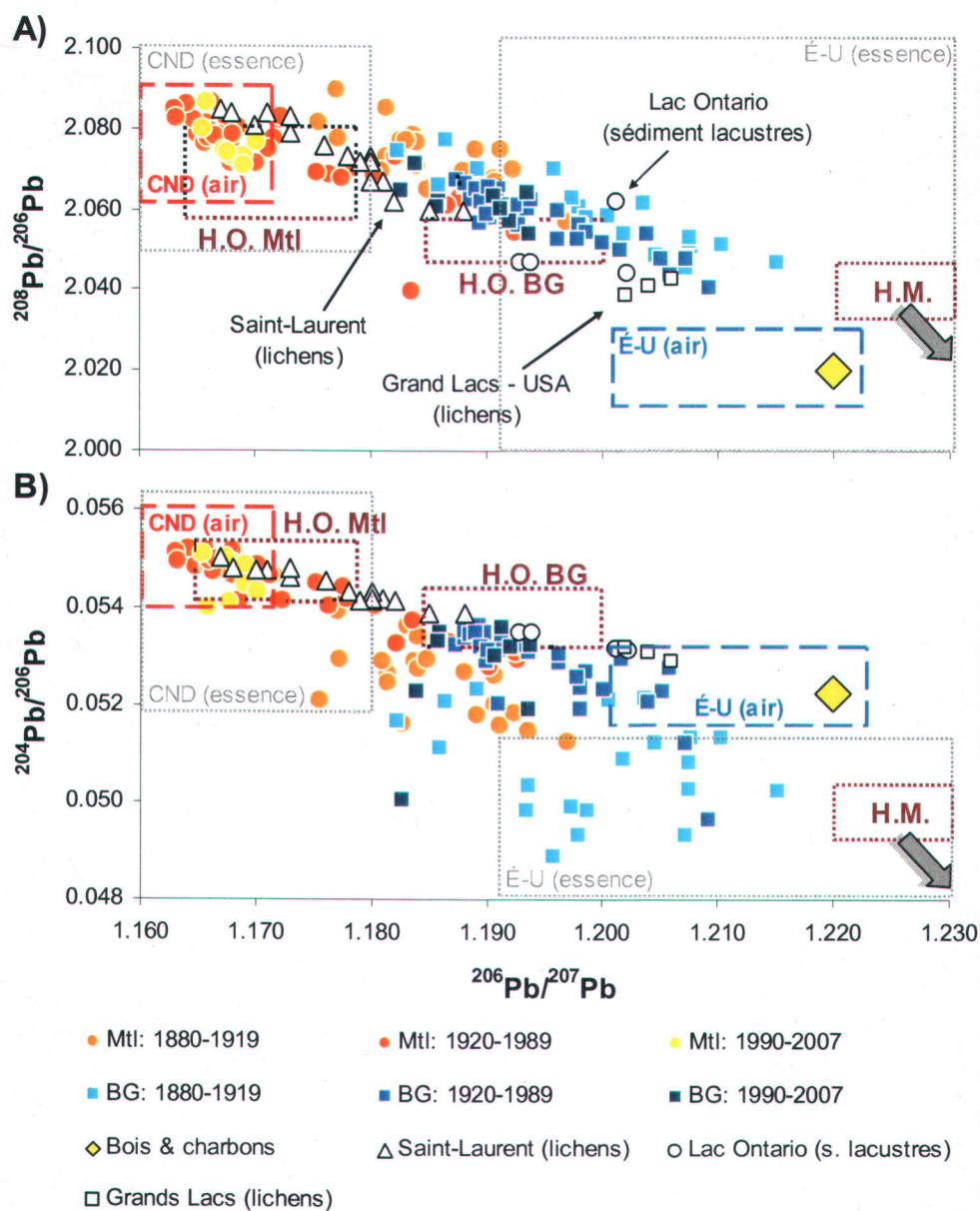
Tout comme les séries de valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  présentées précédemment, l'appauvrissement des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  dans les cernes des années 1920 indique que la pollution émise par le transport routier est importante tout le long du Corridor Windsor-Québec (Figure 21). Cette source de pollution est enregistrée légèrement plus tôt au site de la BG (1928-29) qu'au site de Mtl (1934-35).



**Figure 20.** Comparaison entre les séries de concentrations en plomb dans les cernes de croissance des hêtres des sites Montréal et de la Baie-Georgienne, et la consommation des charbons et de l'essence avec additifs au plomb en Amérique du Nord (Gallon et al., 2005).



**Figure 21.** Rapports  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  dans les cernes et les horizons organiques (H.O.) et minéraux (H.M.) des sites de Montréal (carrés) et de la Baie-Georgienne (cercles) comparativement à ceux produits lors de la combustion du bois et des charbons américains (Chow et Earl, 1972), de l'essence avec additifs au Pb canadien (CND) et américain (É-U) (Sturges et Barrie, 1987) et ceux de l'air urbain des États-Unis (É-U) et du Canada (CND) (Bollhöfer et Rosman, 2001).



**Figure 22.** Comparaison entre les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  en fonction des rapports  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  (A) et  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  (B) dans les cernes des hêtres des sites de Montréal et de la Baie-Georgienne, les horizons organiques (H.O.) et minéraux (H.M.) des sites d'étude, de la combustion du bois et des charbons américains (Chow et Earl, 1972), de l'essence canadienne (CND) et américaine (É-U) avec additifs au plomb (Sangster, 2000), de l'air urbain des États-Unis et du Canada (Bollhöfer et Rosman, 2001), des sédiments des Grands Lacs du côté américain (Graney et al., 1995) et des lichens situés le long du Fleuve Saint-Laurent et près du lac Ontario (Carignan et al., 2002). Les valeurs dans les cernes entre 1880-81 et 2006-07 ont été divisées en trois groupes soulignant les modifications majeures des sources du plomb.



### 2.2.3. Sources de contaminants métalliques

L'analyse des résultats des éléments métalliques autre que le plomb, c'est-à-dire du Al, Ca, Mn, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sb et Tl, s'est avérée complexe. En effet, ces éléments, qui sont principalement absorbés par le système racinaire de l'arbre, peuvent être sujets à une redistribution radiale à travers le tronc au lieu d'être fixés dans le cerne correspondant à l'année de leur absorption (Bégin et al., 2010; Watmough et Hutchinson 1999). Une translocation radiale importante des éléments a pour résultat de masquer l'historique des changements environnementaux ambiants qui auraient pu être enregistrés dans les cernes. La translocation radiale peut être causée par les processus physiologiques ou les changements de nature anatomique de l'arbre, principalement dans la zone de transition entre le duramen et l'aubier, lors de la duraminisation (Cutter et Guyette, 1993). La translocation radiale peut aussi être liée à la mobilité d'un élément à travers les cernes. Cette mobilité dépend principalement de la solubilité, de la charge ionique et du diamètre de l'élément, ainsi que de certaines fonctions physiologiques de l'arbre et du pH du sol (Bégin et al., 2010; Cutter et Guyette, 1993). De plus, pour se prémunir de la toxicité de certains métaux, les arbres peuvent utiliser divers mécanismes de détoxification tel que la chélation (formation de complexes avec des peptides, des acides organiques ou des ions inorganiques; Cobbett et Goldsbrough, 2002; Lindberg et Greger, 2002) ou la séquestration de métaux toxiques dans les parties supérieures de l'arbre (Kabata-Pendias et Pendias, 2001). Dans cette étude, les patrons liés à la mobilité radiale d'un élément ou aux mécanismes de détoxification varient en fonction de l'élément et de l'espèce forestière étudiée (Tableau 4). Les principales tendances observées sont des concentrations qui : (1) augmentent de la moelle jusqu'au cerne le plus récent de l'arbre, (2) diminuent de la moelle jusqu'au cerne le plus récent de l'arbre, (3) diminuent de la moelle jusqu'à la zone de transition duramen-aubier où elles augmentent ensuite jusqu'au cerne le plus récent, (4) augmentent de la moelle jusqu'à la zone de transition duramen-aubier où elles diminuent ensuite jusqu'au cerne le plus récent et, (5) suivent un patron régulier à long terme, entrecoupé de pics de concentrations irréguliers (Tableau 4).

**Tableau 4.** Tendances des éléments analysés dans les cernes des espèces forestières étudiées à chacun des sites pouvant être liées aux processus physiologiques.

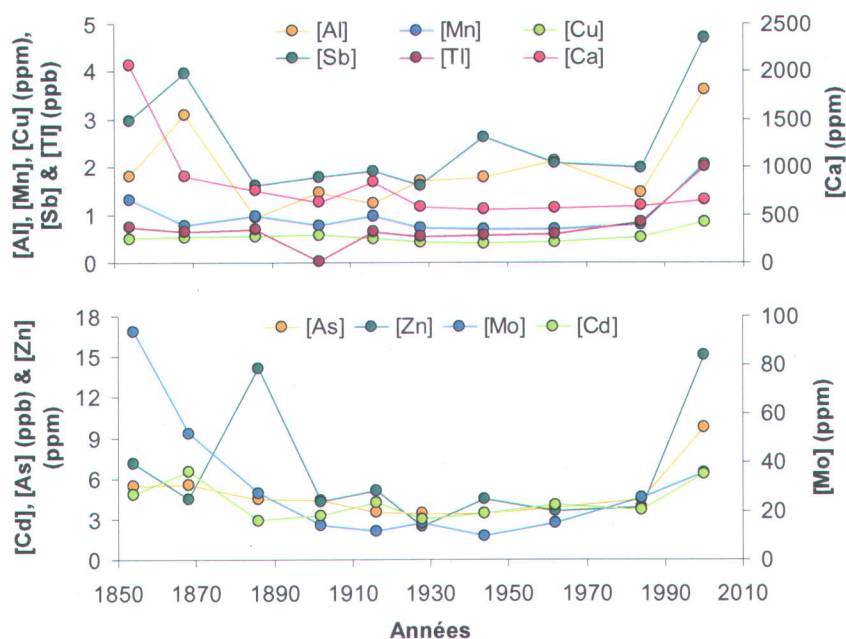
| Éléments | Qc             | Mtl    |        | BG     |       |
|----------|----------------|--------|--------|--------|-------|
|          | Épinette rouge | Pin    | Hêtre  | Hêtre  | Thuya |
| Ca       | Aucune         | Aucune | Aucune | Aucune |       |
| Al       | Aucune         |        | Aucune | Aucune |       |
| Mn       | Aucune         | Aucune | Aucune | Aucune |       |
| Cu       |                |        |        |        |       |
| Zn       | Aucune         | Aucune |        |        |       |
| As       | Aucune         |        |        |        |       |
| Mo       |                |        |        |        |       |
| Cd       | Aucune         | Aucune |        |        |       |
| Sb       |                |        |        |        |       |
| Tl       |                |        |        |        |       |
| Pb       |                |        | Aucune | Aucune |       |

- Aucune : absence de patron lié aux processus physiologiques de l'arbre
- : patron croissant de la moelle jusqu'au cerne le plus récent
- : patron décroissant de la moelle jusqu'au cerne le plus récent
- : patron décroissant puis augmentant depuis la zone de transition duramen-aubier
- : patron croissant puis diminuant depuis la zone de transition duramen-aubier
- : patron relativement constant entrecoupé de concentrations élevées pouvant représenter la séquestration de métaux dans certaines cellules de l'arbre

Trois observations majeures ressortent de la comparaison des tendances des concentrations en métaux dans les arbres étudiés (Tableau 4). Tout d'abord, tous les métaux analysés dans les thuyas du site de la BG présentent des patrons pouvant être reliés à un processus physiologique. Ces patrons présentent une très faible variabilité à long terme avec des concentrations qui sont souvent plus élevées près du cœur de l'arbre, près de son écorce, ou aux deux extrémités de la période étudiée (Figure 23). Malgré sa vaste distribution en Amérique du Nord, le thuya occidental est une espèce rarement utilisée dans les études dendrogéochimiques. En effet, il semble que seule une étude testant la nécessité d'extraire la cellulose du bois des thuyas occidental a été publiée à ce jour (Tableau 5). Conséquemment, nous ne pouvons comparer nos résultats à ceux d'une autre étude pour faciliter leur interprétation. De plus, sur les dix métaux analysés, seul les concentrations en calcium ne

présentent aucun patron pouvant être relié à la mobilité dans tous les arbres investigués. Le comportement différent d'un même élément en fonction de l'espèce étudiée démontre bien l'importance du comportement physiologique de l'arbre sur la tendance d'un élément dans les cernes. Finalement, chaque peuplement forestier étudié présente au moins un élément analysé dont la variabilité temporelle des concentrations est affectée par un processus physiologique (Tableau 4). Conséquemment, aucune des espèces étudiées ne peut à elle seule fournir une image complète de l'historique des perturbations environnementales ambiantes.

Une revue de littérature des articles publiés sur la géochimie du bois des quatre espèces forestières analysées dans ce projet a montré que ces espèces ont rarement fait l'objet d'études dendrogéochimiques par le passé (Tableau 5). Encore plus rares sont les études qui ont analysé une des combinaisons espèce et élément métallique étudiées dans ce projet. Bien que peu nombreuses, ces études indiquent généralement que les concentrations en métaux dans les arbres sont représentatifs des changements dans la géochimie du sol (Tableau 5). Cette conclusion ne s'applique cependant pas aux concentrations en plomb dans les cernes des épinettes rouges (Donnelly et al., 1990), une espèce que Zayed et al. (1992) considère peu sensible à la pollution atmosphérique.



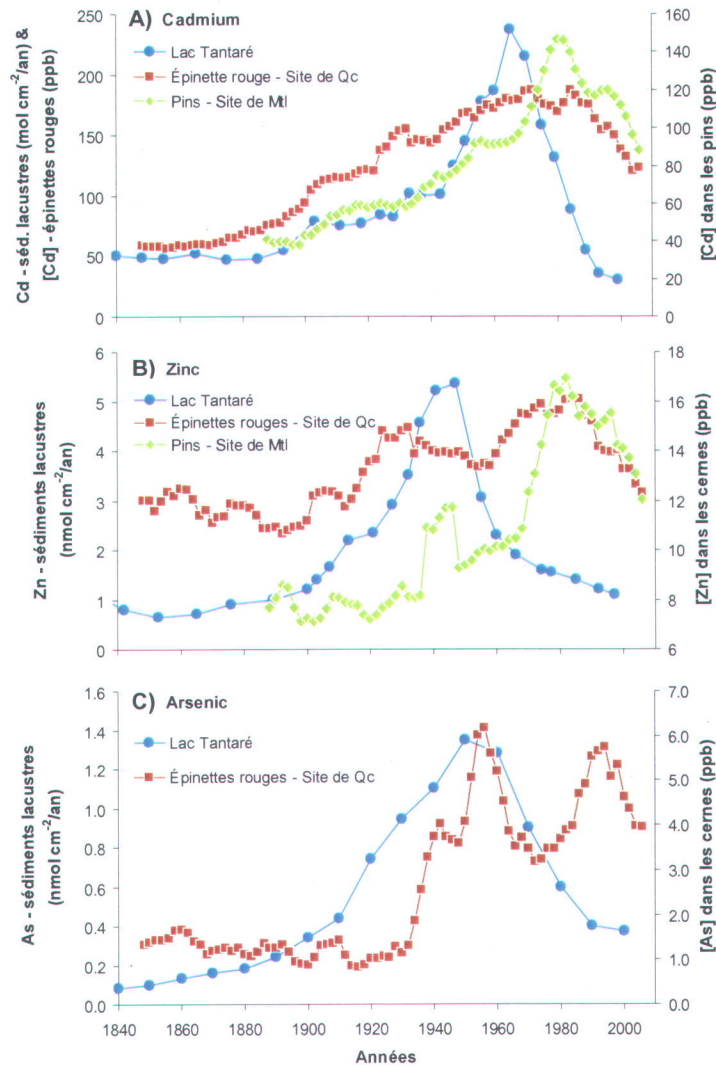
**Figure 23.** Analyse préliminaire des concentrations en métaux dans les cernes de croissance des thuyas du site de la Baie-Georgienne.

Suite à ces observations, les séries dendrogéochimiques interprétées ici ne ciblent que celles dont les éléments ne présentent aucune tendance pouvant être reliée aux processus physiologiques de l'arbre. Ces éléments sont identifiés par le terme « Aucune » dans le Tableau 4 et sont les plus susceptibles de représenter des changements environnementaux du milieu ambiant. Ces séries sont les concentrations du Cd, Zn et As des épinettes rouges du site de Qc, les concentrations du Cd et Zn des pins du site de Mtl (Figure 24), ainsi que les rapports Ca/Al de toutes les espèces arborescentes étudiées, à l'exception des pins du site de Mtl (Figure 25). De manière générale, les patrons du Cd, du Zn et de l'As dans les arbres des sites de Qc et de Mtl ont montré que les concentrations précédant 1930 sont relativement faibles, tout en étant présentes en quantité suffisante dès le début du 20<sup>e</sup> siècle pour être enregistrées dans les cernes. De manière générale, les concentrations en métaux dans les arbres atteignent des concentrations élevées entre les années 1930 et 1980. La description détaillée du patron de chacun de ces éléments et de leurs sources potentielles est présentée dans la Section 3, Article III & IV. Ces articles démontrent que les épisodes de concentrations élevées en Cd, Zn et As sont liés à des périodes caractérisées par un développement significatif du secteur industriel et une augmentation de la production des usines déjà en place au Québec.

Que ce soit au site de Mtl ou au site de Qc, les séries dendrogéochimiques ont montré que les concentrations en cadmium, en zinc et en arsenic ont diminuées à partir de la fin des années 1970 ou depuis les années 1980 (Figure 24). Cette diminution, qui se prolonge jusqu'en 2007, indique que les interventions gouvernementales appliquées dès les années 1970 (ex. *Loi sur la qualité de l'environnement* (1972), *Règlement sur la qualité de l'atmosphère* (1979)) combinées aux efforts des industries ont porté fruit. En fait, la diminution des émissions semble avoir permis d'atteindre un taux d'accumulation comparable à celui du début de la période industriel dans le cas du Zn, et du début de l'augmentation des émissions dans le cas du cadmium et de l'arsenic. Ces observations sont importantes puisque, présentement au Québec, les données partielles pour des rejets de Cd, Zn et As ne permettent pas de reconstituer la tendance à long terme des émissions atmosphériques de ces métaux (Gouvernement du Québec, 1997).

La comparaison des séries dendrogéochimiques n'a pas permis de quantifier les concentrations métalliques déposées à chacun des sites. En effet, les conditions d'absorption et d'assimilation des éléments peuvent être différentes entre les arbres d'un même site, selon les conditions biotiques et abiotiques présentes ainsi qu'entre les espèces (Lepp, 1975). La comparaison des tendances des concentrations métalliques entre le site de Qc et celui de Mtl a indiqué que dès le début du 20<sup>e</sup> siècle, les concentrations du Cd et du Zn dans les arbres du

site de Qc ont augmenté plus rapidement que celles des arbres du site de Mtl. Ce phénomène pourrait s'expliquer par l'implantation d'industries très polluantes plus tôt près de Québec. Par exemple, l'usine Alcan de Shawinigan, mise en fonction en 1902 et maintenant considérée comme l'une des sources les plus polluantes du Québec, est située à ~110 km au sud-ouest du site de Qc, sous la trajectoire des vents dominants. Dans la région montréalaise, les industries les plus polluantes ont plutôt été opérationnelles à partir de 1930 (ex. raffinerie de cuivre CCR (1930), raffinerie de zinc CEZ (1963)).



**Figure 24.** Comparaison entre les concentrations en cadmium (A), en Zinc (B) et en arsenic (C) dans les épinettes rouges du site de Québec, les pins du site de Montréal (séries lissées avec une moyenne mobile de 10 ans) et les sédiments lacustres du Lac Tantaré (Cd : Alfaro-De la Torre et Tessier, 2002; Zn : Perron, 2005; As : Couture et al., 2008).

**Tableau 5.** Articles sur les études dendrogéochimiques réalisées sur le bois des mêmes espèces arborescentes que celles étudiées dans ce projet.

| Espèce                    | Période étudiée  | Métaux analysés   | Tendances observées  | Conclusions   | Références             |
|---------------------------|--|---|--|---|------------------------|
| <b>Picea rubens Sarg.</b> | 35 à 85 ans (âge cambial); 11 mesures par arbres           | Ca, Mn, Zn, Mg, P, K, Fe, Ni, Cu, Cr  | Le Ca, Mn, Zn, Mg diminue du cœur vers l'aubier; le P, K, Fe, Ni, Cu, Cr augmente dans les dernières décennies           | Pourraient refléter les changements de la disponibilité des ions dans le sol provenant des dépôts atmosphériques  | Arp et Manasc, 1988    |
|                           | 1880-1985; 16 mesures par arbres                           | Al/Ca, Mg   | Augmente dans les dernières décennies  | Pourrait refléter les effets des dépôts de $SO_4^{2-}$ et $NO_3^-$ sur la mobilisation de l'aluminium échangeable   | Bondietti et al., 1989 |
|                           | 1880-1985; 16 mesures par arbres                           | $Ca^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Mg^{2+}$   | Différentes en fonction des sites étudiés  | Représentent des changements dans biodisponibilité des cations dans les sols  | Bondietti et al., 1990 |
|                           | 1 an d'exposition au Pb; 3 mesures                         | Pb  | Concentrations de Pb dans l'année avant et après l'expérience  | Suggèrent que du Pb est retenu dans des sites d'accumulation temporaire dans les racines  | Donnelly et al., 1990  |
|                           | 6 sections de 5 ans; 1960-89; 31 arbres (analysé ensemble) | Mg, Al, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn  | Mn et Zn sont constants; Mg et Cu augmente alors que Al, Fe et Ca diminuent avec les années                              | Considèrent l'espèce peu sensible à la pollution de l'air   | Zayed et al., 1992     |
| <b>Pinus strobus L.</b>   |  | Ce-Fe, Ce-Ni, Ce-Sb, Ce-Sc, Ce-Zn, Fe-Sb, Fe-Sc, Fe-U, Fe-Zn, K-Cd, La-U, Ni-Sb, Sc-U and Sc-Zn, Ca-Mg, Hg-U, Ni-Sr and Sr-Zn | Ca-Mg, Hg-U, Ni-Sr and Sr-Zn corrént négativement entre eux, alors que les autres paires d'éléments corrént positivement | Suggère que les plantes présentent des relations interélément constantes et indépendante des espèces végétales étudiées   | Markert, 1987          |
|                           | 1886 et 1986; intervalles de 20, 15 et 10 ans              | Pb, P, K, Ca, Mg, S, Zn, Mn, Fe   | Pb augmente au fil des années; S augmente depuis 1960; Fe et P augmente rapidement dans les dernières décennies          | Suggère que certains résultats sont reliés à la pollution provenant des véhicules (Pb), de la pollution de l'air (S), à la mobilité des éléments entre l'aubier et le duramen (P, Fe, K, Mg), et à la réallocation des nutriments du sol aux tissus de l'arbre durant son développement (Ca, K, Mg) | Frelich et al., 1989   |

| Espèce                    | Période étudiée       | Métaux analysés                     | Tendances observées  | Conclusions  | Références                   |
|---------------------------|-----------------------|-------------------------------------|--|--|------------------------------|
|                           | 5 ans                 | Ca, Mn, Sr                          |  | Concentrations reliées à la géochimie des sols   | DeWall et al., 1991          |
|                           | 1965 ou 1970, et 1990 | C, Na, K, Ca, Cr, Fe, Cu, Zn        | Augmentation d'une mesure à l'autre  | Relient l'augmentation des éléments au ruissellement des dépôts hivernaux de sel des routes vers le sol forestier, l'augmentation de l'agriculture | Martin et al., 1997          |
| <b>Fagus grandifolia</b>  | 1900-1990             | <sup>90</sup> Sr, <sup>137</sup> Cs | <sup>137</sup> Cs ne montre aucune fluctuation; <sup>90</sup> Sr augmente dans les années 1970 | <sup>137</sup> Cs est mobile dans le xylème; <sup>90</sup> Sr associé aux dépôts métalliques de sources anthropiques                               | Momoshima et Bondiotti, 1994 |
|                           | 1740-1990             | Ca, Pb                              | Pb augmente depuis 1890 et diminue depuis 1970   | Pourrait être lié aux émissions de pollution atmosphérique   | Fisher et al., 2002          |
|                           | 1940-1999             | Al, Mn, K, Mg                       | Diminution du Al et Mg, constant K, Ca et Mn   | Les patrons semblent liés à la résilience de la région étudiée et de l'espèce à l'acidification du sol   | Beauregard et al., 2010      |
| <b>Thuja occidentalis</b> | 10 cernes             | $\delta^{13}\text{C}$               |  | Recommande l'extraction de l'holocellulose avant d'analyser les valeurs $\delta^{13}\text{C}$ du bois  | Au et Tardif, 2009           |

Il apparaît pertinent de comparer les données dendrogéochimiques (Cd, Zn, As) obtenues dans cette étude avec les profils des concentrations métalliques provenant des sédiments lacustres du Lac Tantaré situé à moins de 1 km du site d'étude de Qc (Figure 24). Une moyenne mobile de 5 données a été appliquée aux séries dendrogéochimiques dans le but de faire ressortir la tendance à moyen et à long terme et de faciliter la comparaison entre les deux systèmes d'archivage. Cette comparaison indique que la période d'augmentation des concentrations métalliques est similaire pour les deux systèmes d'archivages, et ce, pour tous les métaux étudiés. Cependant, des différences sont notables en ce qui a trait à la période où les concentrations en métaux atteignent leurs valeurs les plus élevées. Dans les sédiments lacustres, les concentrations en Cd atteignent leurs valeurs maximales en 1965 puis décroissent rapidement jusqu'à ce que les concentrations de 1999 soient plus faibles que celles de 1840 (Alfaro-De la Torre et Tessier, 2002). De manière analogue, les concentrations en Zn (Perron, 2002) et en As (Couture et al., 2008) des sédiments lacustres atteignent un pic en 1950 puis diminuent rapidement jusqu'à des valeurs comparables à celles des années 1900-

1910 en 1997-2000. Dans les cernes de croissance, les concentrations en Cd et Zn atteignent elles aussi des concentrations élevées durant les années 1960, mais elles demeurent ainsi jusque dans les années 1980, et diminuent ensuite pour atteindre un niveau équivalent à celui des années 1900-1920. Finalement, contrairement aux sédiments lacustres, un deuxième pic est visible entre la fin des années 1970 et 1980 dans la série des concentrations en As dans les cernes des épinettes rouges. La seconde augmentation des concentrations en As dans les cernes est synchrone avec la hausse de l'utilisation de l'arsenic dans le bois traité (Loebenstein, 1994; Reese, 1980), ainsi qu'avec l'ouverture de plusieurs industries polluantes dans la région de la ville de Québec, tels que deux incinérateurs de déchets (1972 à Lévis et 1976 à Québec) et une raffinerie traitant du pétrole (1971 à Lévis). Malgré les différences mentionnées précédemment, les résultats observés dans les épinettes rouges du site de Qc sont considérés représentatifs des perturbations environnementales passées puisque leurs tendances sont comparables à celles d'une autre espèce forestière croissant dans des conditions édaphiques différentes à plus de 260 km du site de Qc, c'est-à-dire dans les cernes des pins du site de Mtl (Figure 24), et que chacune des tendances décrites peut-être attribuées à des faits historiques connus (Section III, Article III & IV).

Le dernier indicateur métallique à être présenté est le rapport Ca/Al contenus dans les épinettes rouges du site de Qc et les hêtres du site de Mtl et de la BG (Figure 25). Cet indicateur est souvent utilisé pour retracer les changements de pH dans les sols. En effet dans un sol acide, les ions  $H^+$  et  $Al_3^+$  remplacent les cations basiques (ex. Ca, Mg, K) sur les sites d'échanges et rendent ainsi les cations basiques plus facilement lessivables (Vanguelova et al., 2007). Conséquemment, une acidification des sols devraient entraîner une diminution du rapport Ca/Al dans les cernes des arbres. Cependant, l'absorption des éléments associés au rapport Ca/Al par le système racinaire, et subséquemment par les cernes, est complexe puisqu'elle dépend de plusieurs facteurs dont la température et l'humidité du sol, le comportement physiologique de l'espèce étudiée, le diamètre des racines, etc. (Vanguelova et al., 2007). Ces multiples paramètres ainsi que le fait qu'aucune étude n'ait précédemment étudié les rapports Ca/Al dans des séries de cernes aussi longues que celles couvertes ici et, à une résolution temporelle aussi élevée (annuelle ou biannuelle), rendent l'interprétation des variations des séries Ca/Al délicate, mais fort enrichissante.

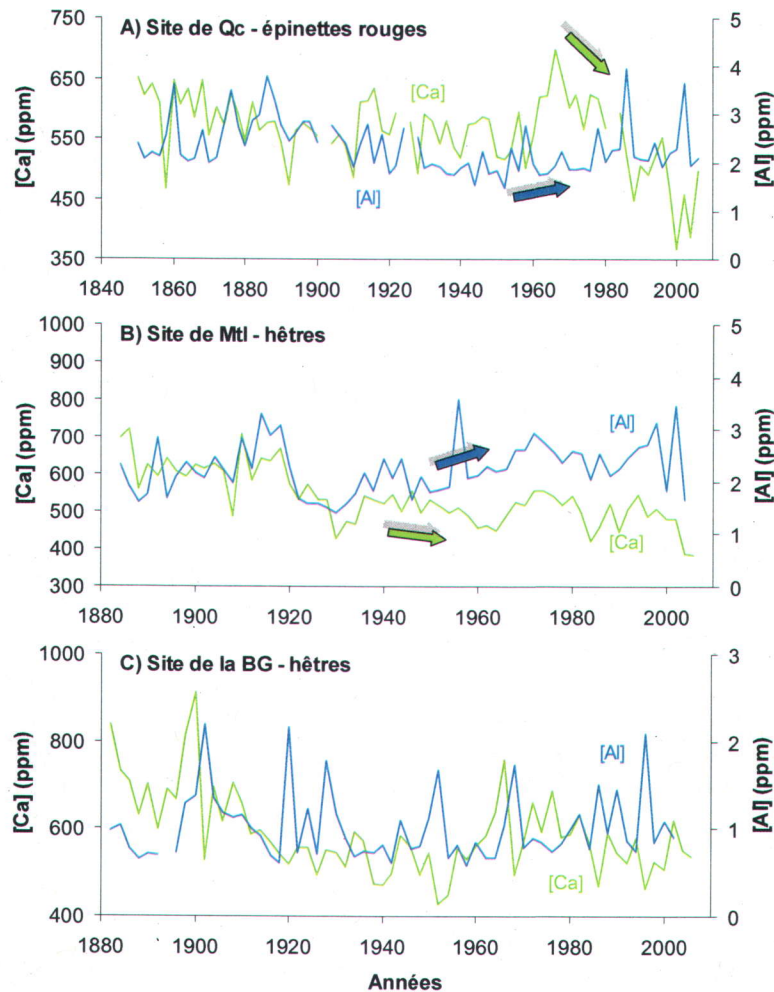
Tout d'abord, la comparaison des séries des concentrations en Ca et en Al dans les épinettes rouges du site de Qc montre qu'une légère augmentation des concentrations en Al à partir des années 1954 a été succédée, en 1966, par une diminution prononcée des concentrations en Ca (Figure 25). Ces changements ont entraîné la diminution marquée des



rapports Ca/Al dans les épinettes rouges, signe que le sol du site de Qc s'est acidifié depuis 1966 (Figure 26). Dans les hêtres du site de Mtl, bien que la diminution constante à long terme des concentrations en Ca puisse être attribuable à la diminution de la capacité de liaison des cations du centre de l'arbre vers l'écorce (influence physiologique; Momoshima et Bondietti, 1990), l'augmentation marquée des concentrations en Al à partir de ~1956 suggère plutôt une acidification graduelle du sol (Figure 25). Ces changements indiquent que la diminution des rapports Ca/Al dans les hêtres du site de Mtl, à partir de 1926 ou de 1956 pourrait avoir été générée par l'acidification du sol (Figure 26). Contrairement aux sols des sites de Qc et de Mtl, les concentrations en Ca et Al dans les hêtres du site de la BG ne suggèrent aucune acidification des sols (Figure 25).

Tel que mentionné précédemment, les séries Ca/Al dans les arbres peuvent être modulées par plusieurs facteurs dont les dépôts de SO<sub>x</sub> et de NO<sub>x</sub> pouvant acidifier les sols et les conditions climatiques. Les liens entre les conditions climatiques et les concentrations en Ca et en Al dans les arbres sont complexes puisque la température ou les précipitations peuvent modifier la biodisponibilité des éléments dans le sol, mais aussi les processus physiologiques contrôlant l'absorption de la solution du sol par les racines des arbres. Par exemple, une relation positive entre les rapports Ca/Al est visible dans les arbres du site de Qc et pourrait s'expliquer par une augmentation de l'évapotranspiration de l'arbre (absorption accrue de l'eau par les racines; Raven et al., 2007) ou par l'augmentation de la colonisation de mycorhizes et de l'activité microbienne (accroissement de la pression partielle du CO<sub>2</sub> dans l'air du sol favorisant l'altération des minéraux plus élevée; Bazzaz et Sombraek, 1997) lors des hausses de chaleur (Figure 26). Le lessivage moins important des cations par le ruissellement au site de Mtl contrairement au site de Qc où la pente est très prononcée, pourrait expliquer la relation positive entre les hêtres du site de Mtl et les précipitations pour les années précédant 1962 (Figure 26). La comparaison des séries Ca/Al dans les cernes des arbres avec les séries d'émission de NO<sub>x</sub> (Bélanger, 2000; Galloway, 1995; Husar, 1994) et de SO<sub>x</sub> (Husar, 1994; U.S. EPA, 2000) pour l'Amérique du Nord et les séries de températures propres à chaque milieu montre que, pour chaque site, une portion de la série Ca/Al dans les arbres ne peut être expliquée par les conditions climatiques. Cette portion s'étend de 1962 à 2007 pour le site de Qc et de 1958 à 1999 pour le site de Mtl. Cet intervalle correspond à une diminution des rapports Ca/Al dans les cernes des deux peuplements ainsi qu'à une période où la pollution atmosphérique est très élevée (Figure 25). Ces observations suggèrent que l'acidification des sols a pu être responsable de la récente diminution de rapports Ca/Al aux sites de Qc et de Mtl. Aussi, la forte similitude entre la tendance à long terme des rapports Ca/Al et les valeurs  $\delta^{15}\text{N}$

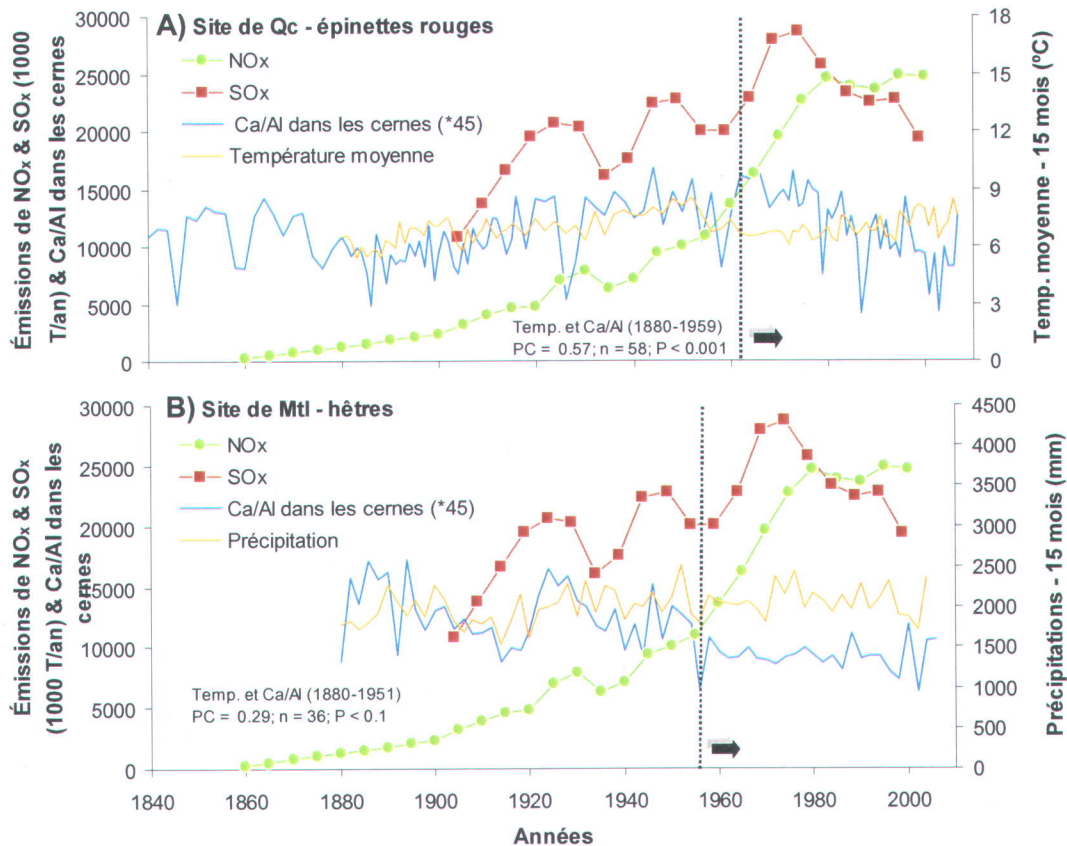
dans les arbres de tous les sites suggèrent que les dépôts de  $\text{NO}_x$  ont contribué à l'acidification des sols étudiés et que les valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes de croissance sont étroitement liées aux processus impliquant les espèces azotées ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) dans le sol (voir détails Section 3, Article II & IV).



**Figure 25.** Comparaison de la tendance des concentrations en calcium et en aluminium dans les épinettes rouges du site de Québec (A) et les hêtres des sites de Montréal (B) et de la Baie-Georgienne (C).

Ajoutons qu'il est possible que la diminution des rapports Ca/Al que l'on attribue ici à l'acidification des sols des sites de Mtl et de Qc soit plus facilement identifiable dans ces sols puisque que leur capacité tampon est plus faible que celle des sols du site de la BG. En effet,

les sols sableux naturellement acides et pauvres en matière organique sont plus sensibles à l'acidification et ont un pouvoir tampon plus faible que les sols naturellement moins acides, tel que celui du site de la BG (Giasson et Jauich, 2008). De plus, l'abondance du calcium dans le sol du site de la BG peut faire en sorte que l'acidification des sols ne modifie pas la courbe naturelle des rapports Ca/Al dans les arbres (Dewalle et al., 1999)



**Figure 26.** Comparaison de la tendance des rapports Ca/Al dans les cernes des épinettes rouges du site de Québec (A) et des hêtres du site de Montréal (B) avec les séries climatiques et les séries de dépôts des NO<sub>x</sub> (Bélanger, 2000; Galloway, 1995; Husar, 1994; U.S. EPA, 2009) et des SO<sub>x</sub> (Husar, 1994; U.S. EPA, 2009) pour l'Amérique du Nord. Les lignes verticales indiquent la période pour laquelle les séries Ca/Al dans les arbres ne sont plus expliquées par les séries climatiques et où la diminution des rapports pourrait représenter une acidification des sols par la pollution atmosphérique.

Cette partie de l'étude a démontré que certaines séries dendrogéochimiques permettent d'améliorer notre compréhension de l'histoire des perturbations environnementales. Toutefois,

notre capacité à interpréter les concentrations en métaux demeure limitée par l'influence éventuelle des processus physiologiques propres à chaque espèce forestière, les propriétés chimiques des éléments analysés et les conditions édaphiques et climatiques des sites sur l'assimilation et le comportement subséquent des métaux dans l'arbre.

## **2.3. Impact de la pollution atmosphérique sur les peuplements**

Les valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{13}\text{C}$  de chacun des peuplements forestiers étudiés ont été mesurées dans le but principal d'évaluer l'impact de la pollution atmosphérique diffuse sur l'assimilation du carbone et de l'oxygène par ces arbres. L'approche de la modélisation statistique a été développée dans le but de déterminer l'influence de la pollution diffuse de l'air sur le comportement physiologique des arbres, et par le fait même, de distinguer la portion des rapports isotopiques générée par les conditions naturelles et les effets d'origine anthropique.

### **2.3.1. Approche statistique**

L'approche statistique appliquée consiste à effectuer une fonction de réponse entre les valeurs dendrogéochimiques de la période présumée la moins polluée, c'est-à-dire la plus ancienne, et les données de conditions climatiques. L'équation dérivant de ce modèle est ensuite appliquée à la portion la plus récente des séries dendrogéochimiques pour vérifier si ces valeurs sont demeurées principalement contrôlées par les conditions climatiques au fil du temps. Puisque les processus biologiques sont souvent non linéaires, l'utilisation de fonctions de réponse linéaire pourrait devenir réductrice (Guiot et Nicault, 2010). Ainsi, les modélisations effectuées dans cette étude ont été réalisées dans le programme statistique R à l'aide des réseaux de neurones artificiels qui permettent de réaliser des fonctions de réponse avec des régressions non linéaires (Guiot et al., 1995; Guiot et Nicault, 2010). L'approche statistique a été appliquée à tous les indicateurs analysés pour chacun des peuplements investigués. La corrélation entre les valeurs dendrogéochimiques et les conditions climatiques a été testée pour plusieurs paramètres météorologiques, c'est-à-dire la température maximale, moyenne et minimale, ainsi que les précipitations liquides (pluie) et les précipitations totales (pluie et neige). La corrélation entre les indicateurs dendrogéochimiques et les paramètres météorologiques a été testée pour différentes échelles de temps : chacun des mois de l'année, annuellement (janvier à décembre), pour la période estivale (juin à août), juillet et août, les mois d'avril à septembre, et pour une période de 15 mois (juin de l'année précédente à août de l'année en

cours). Les paramètres météorologiques (variables explicatives) pouvant avoir l'effet le plus significatif sur les valeurs dendrogéochimiques (variable dépendante) ont été identifiés et retenus sur la base du niveau de corrélation qu'ils entretenaient avec les données dendrogéochimiques. Cette sélection a été effectuée grâce aux matrices de corrélation de Pearson et de Kendall (Dodge, 2004). Le lien entre les indicateurs dendrogéochimiques et les paramètres météorologiques retenus devaient aussi être reconnu scientifiquement. La sélection des paramètres météorologiques les plus significatifs a ensuite été confirmée par l'application de la procédure « pas à pas » (stepwise), qui, grâce à la statistique F, permet d'isoler les variables expliquant le mieux la variance des variables dépendantes.

Un nombre minimal de 30 données pour constituer la période de calibration du modèle a été jugé nécessaire pour obtenir des statistiques adéquates pour modéliser la tendance des données isotopiques mesurées (communication personnelle avec le Dr. T.B.M.J. Ouarda, INRS-ETE, 2007). Le début de la période de calibration a été fixé à 1880 puisque les données climatiques fournies par Environnement Canada pour le secteur proximal de chacun des sites investigués ne sont valides qu'à partir de cette année. Cette période de calibration couvre donc les années de 1880 à 1909 pour le site de Qc (données annuelles) et de 1880-81 à 1938-39 pour les sites de Mtl et de la BG (données biannuelles). Le modèle le plus représentatif des données dendrogéochimiques mesurées pour la période de calibration a été sélectionné sur la base du  $r^2$  le plus élevé, et la validité du modèle a été vérifiée grâce au test non-paramétrique de Durbin-Watson permettant de s'assurer qu'aucune autocorrélation ne subsiste dans les résidus du modèle (Durbin et Watson, 1950; 1951). L'équation dérivant de ce modèle est ensuite appliquée aux années suivant la période de calibration, c'est-à-dire de 1910 à 2007 pour le site de Qc et de 1940-41 à 2006-07 pour les sites de Mtl et de la BG. Les hypothèses découlant de cette modélisation sont les suivantes. D'abord, une synchronisation entre la tendance des valeurs isotopiques mesurées et celles estimées à partir des paramètres météorologiques pour la totalité de la période étudiée indique que l'assimilation de l'élément par l'arbre fut majoritairement contrôlée par les conditions naturelles environnantes, c'est-à-dire le climat. Au contraire, une divergence majeure entre les valeurs dendrogéochimiques mesurées et celles modélisées à partir des paramètres météorologiques suggère que les conditions naturelles, les autres conditions écologiques ayant été préalablement écartées, ne sont pas les seuls facteurs influençant l'assimilation de l'élément par l'arbre. L'erreur de chaque valeur estimée par un modèle a été calculée à partir de l'application de 500 réitérations de l'algorithme par les réseaux de neurones. Un écart significatif entre les valeurs dendrogéochimiques mesurées et celles estimées a été établi par le test paramétrique de Student qui a servi à

comparer la moyenne d'échantillons appariés (valeurs mesurées et estimées) des séries suivant une distribution normale (Dodge, 2004). Le test de Student a été appliqué à chaque fenêtre mobile de 7 données le long d'une série dendrogéochimique et les résultats ayant un  $P > 0.6$  ont été jugés significatifs. Le test non-paramétrique des rangs signés de Wilcoxon ( $P > 0.05$ ; Siegel, 1956) a été appliqué aux séries de données dendrogéochimiques mesurées et estimées ne suivant pas une loi normale, et ce, toujours pour chaque fenêtre mobile de 7 données d'une même série. Les anomalies identifiées par les tests de Student et de Wilcoxon ont ensuite été confirmées par la présence simultanée d'un écart entre les valeurs mesurées et estimées, pour lequel la valeur prédite par le modèle et son erreur ne chevauche pas la valeur mesurée.

Malheureusement, la modélisation des concentrations métalliques et des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes de tous les arbres étudiés n'a pu produire des données statistiquement valables, c'est-à-dire avec des valeurs prédites qui estimaient de manière satisfaisante les valeurs mesurées. Les modèles résultants présentaient un faible  $r^2$  et une tendance à long terme sans variations interannuelles importantes. L'application de l'approche statistique développée dans cette étude se limite donc aux séries des valeurs isotopiques du carbone et de l'oxygène dans les cernes des arbres des cinq peuplements étudiés.

Avant de pouvoir appliquer la modélisation aux valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  dans les cernes, ces dernières ont dû être corrigées de deux manières. Une première correction retire l'impact des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  appauvries provenant du  $\text{CO}_2$  émis lors de la combustion des carburants fossiles (effet Suess) sur les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  caractérisant les cernes de croissance (McCarroll et Loader, 2004). Une seconde correction supprime l'impact de l'augmentation de la pression atmosphérique causée par l'ajout de  $\text{CO}_2$  atmosphérique émis par les activités anthropiques (McCarroll, 2010; McCarroll et al., 2009).

Les détails de l'interprétation de la modélisation des séries de valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  dans les cernes sont présentés dans la Section 3, Articles III (site de Qc) et IV (tous les sites étudiés).

### **2.3.2. Assimilation du carbone et de l'oxygène**

Au site de Qc, l'application de l'approche statistique expliquée précédemment supporte l'hypothèse que l'assimilation du carbone par les épinettes rouges n'est pas influencée uniquement par les conditions climatiques pour la période entre 1942-43 et 2007 (Figure 27A). La modélisation des résidus du modèle climatique par la série des valeurs de la consommation

de combustibles fossiles au Canada (charbon, pétrole brut et gaz naturel; 1958 et 2000) indique que le facteur exogène contrôlant partiellement l'assimilation du carbone par les arbres à partir de 1942 pouvait être la pollution atmosphérique (voir Section 3, Article III). En effet, la combinaison des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  estimées par le modèle climatique et par celui de la pollution atmosphérique représentent bien les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  mesurées dans les cernes pour la période entre 1958-59 et 2000 (Figure 27A), et ce, malgré les contraintes suivantes :

- les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  dans les cernes proviennent de l'agrégation de trois arbres différents;
- les données climatiques proviennent d'une combinaison de plusieurs stations météorologiques toutes situées à l'extérieur de l'aire d'étude;
- la série de pollution atmosphérique utilisée dans le modèle représente la pollution à l'échelle canadienne et non québécoise, elle n'inclut pas tous les polluants et exclut la pollution atmosphérique de source américaine.

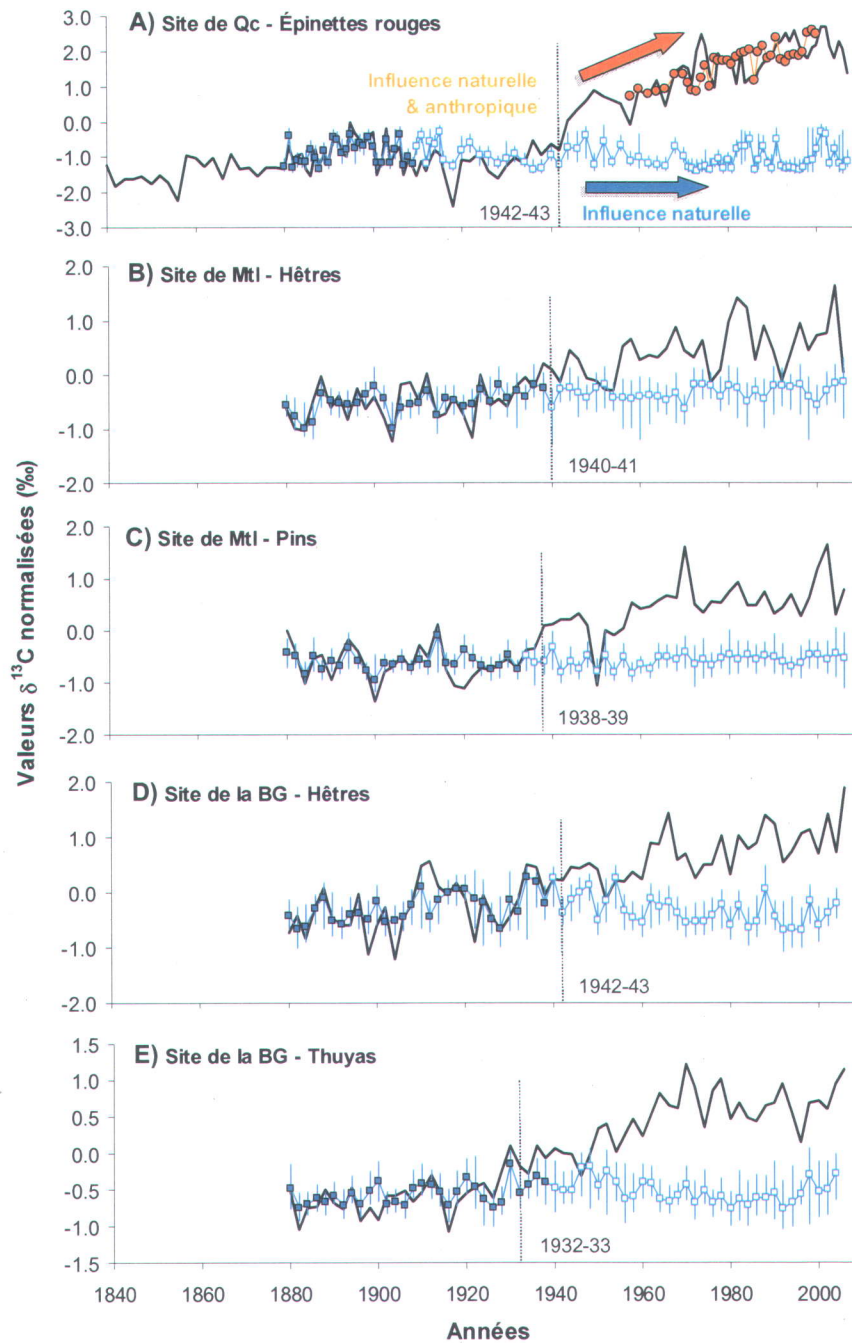
Bien qu'une portion de l'influence de la pollution atmosphérique sur l'assimilation du carbone soit possiblement incluse dans la période de calibration des modèles climatiques des arbres des sites de Mtl et de la BG (1880-81 à 1938-39; période polluée à partir de ~1920-30 selon les résultats dendrogéochimiques), l'influence d'un facteur exogène sur les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  des arbres demeure bien visible (Figure 27B à E). De plus, le synchronisme de la tendance à long terme des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  des peuplements forestiers des sites de Mtl et de la BG avec celle des épinettes rouges du site de Qc (Figure 27A) suggère fortement que, malgré la distance qui sépare les trois sites d'étude, l'assimilation du carbone par ces arbres est influencée par un phénomène régional commun.

Les études intégrant les séries de valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  dans les arbres dans un contexte de pollution atmosphérique sont rares (Guerrieri et al., 2006; Rinne et al., 2010; Savard et al., 2009a) et le présent travail est le premier à étudier le comportement des valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  dans les cernes de quatre espèces arborescentes différentes en contexte de pollution atmosphérique diffuse. L'application de l'approche statistique aux valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  dans les cernes a montré que la pollution de l'air a influencé l'assimilation de l'oxygène des pins du site de Mtl, et des hêtres et des thuyas du site de la BG (Figure 28C-E) en diminuant leurs rapports  $\delta^{18}\text{O}$  relativement à la tendance naturelle (détails dans la Section 3, Article IV). Nos résultats indiquant que le stress induit par la pollution atmosphérique diffuse augmente les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  dans les cernes et en diminue les valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  chez trois espèces forestières localisées dans deux sites d'étude fortement éloignés viennent appuyer le modèle isotopique de pollution proposé par Savard et al. (Figure 29; 2009a; 2005). Bien que les polluants atmosphériques puissent altérer les fonctions

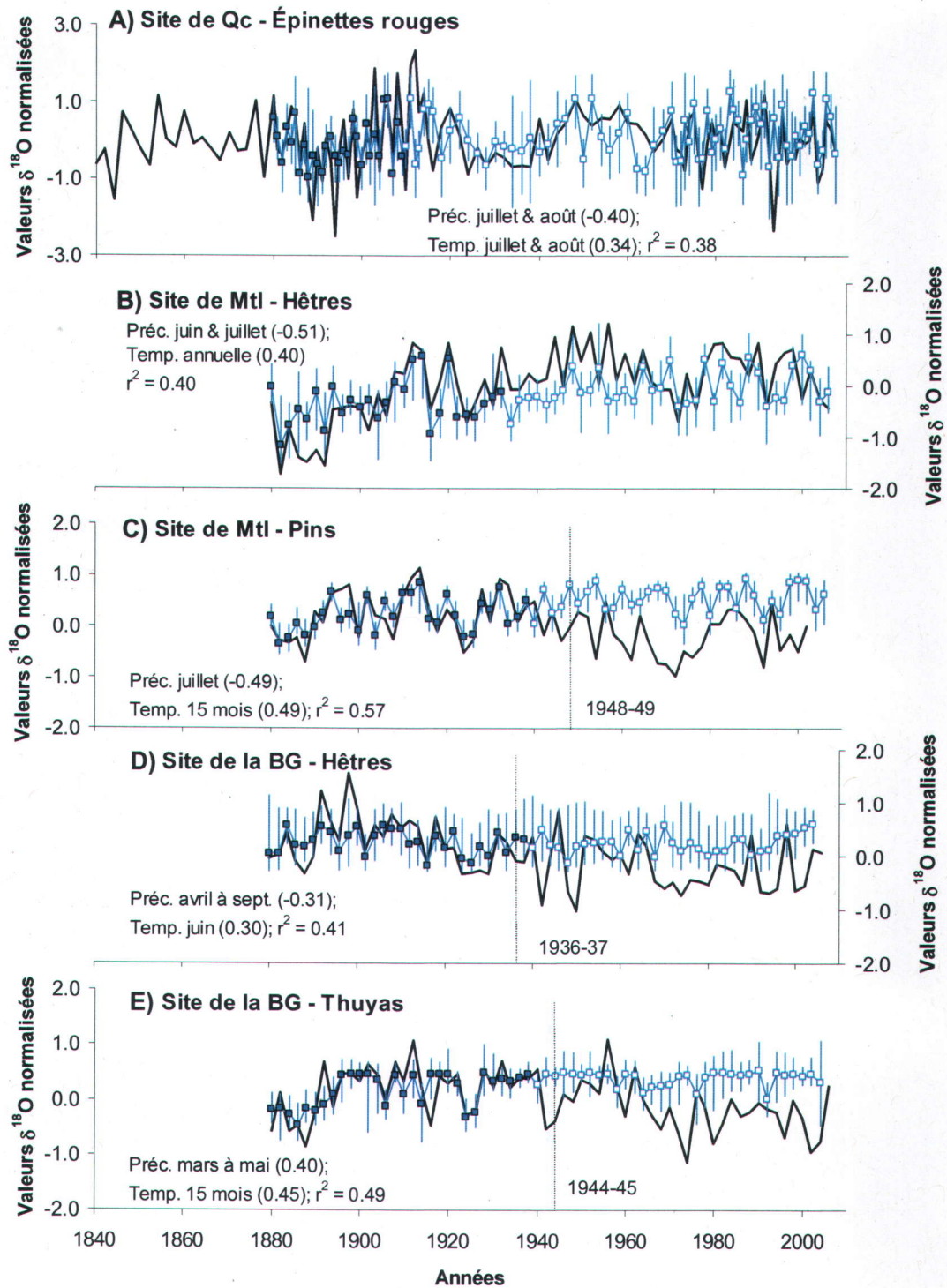
physiologiques et biochimiques des arbres de plusieurs manières, le fait que les impacts de la pollution atmosphérique sur les valeurs isotopiques des arbres étudiés aient été accompagnés d'une baisse des concentrations en Ca suggère fortement qu'une diminution de l'ouverture des stomates est à l'origine des résultats obtenus dans cette étude (voir Articles III & IV). La fermeture des stomates peut réduire la conductance stomatique et diminuer la pression intercellulaire du CO<sub>2</sub> dans la feuille (Darrall, 1989; Jedrysek et al., 2003; Martin et al., 1988; Matyssek et al., 1992); il en résulte une diminution de la discrimination envers le <sup>13</sup>C, c'est-à-dire un enrichissement des valeurs δ<sup>13</sup>C dans les cernes (Farquhar et al., 1989; Savard et al., 2002; Savard et al., 2004). La fermeture des stomates limiterait aussi le taux d'évapotranspiration de l'arbre, causant ainsi une augmentation de la concentration en <sup>16</sup>O et par conséquent, un appauvrissement des valeurs δ<sup>18</sup>O dans les cernes. Par ailleurs, les biochimistes de l'arbre mettent en doute cette possibilité puisque lors d'expérience contrôlées, ils mesurent une augmentation des valeurs δ<sup>18</sup>O associées à la fermeture des stomates. Les chercheurs proposent donc que la rétrodiffusion des isotopes légers, provenant de l'eau intra-arbre non-évaporée, l'effet Péclet, serait atténuée lors de la fermeture des stomates, ce qui compenserait l'enrichissement relatif en <sup>16</sup>O. Cependant, la modification de l'effet Péclet en période de stress relié à la pollution reste encore à préciser (Savard, 2010).

Il a aussi été proposé, puisque l'eau (et l'oxygène) assimilée par les arbres provient principalement du sol, que pour compenser un système racinaire superficiel ayant été endommagé par l'acidification (Darrall, 1989), les racines de l'arbre exploitent toutes les sources d'eau à leur disposition, incluant l'eau enfouie plus profondément dans le sol (Eggemeyer et al., 2009). Puisque les valeurs δ<sup>18</sup>O de l'eau dans les sols des forêts boréales décroissent avec la profondeur (Bishop et Dambrine, 1995), l'utilisation de l'eau puisée plus profondément par les arbres engendre un appauvrissement des valeurs δ<sup>18</sup>O dans les cernes. Que se soit en raison de la fermeture stomatale ou de la modification du comportement du système racinaire, les tendances δ<sup>18</sup>O dans les cernes de croissance indiquent que les arbres ont modifié leur comportement physiologique. L'étude combinée des valeurs δ<sup>13</sup>C et δ<sup>18</sup>O propose donc que la pollution atmosphérique de source diffuse peut influencer l'intégrité des arbres des secteurs périurbains en affectant leur comportement physiologique.



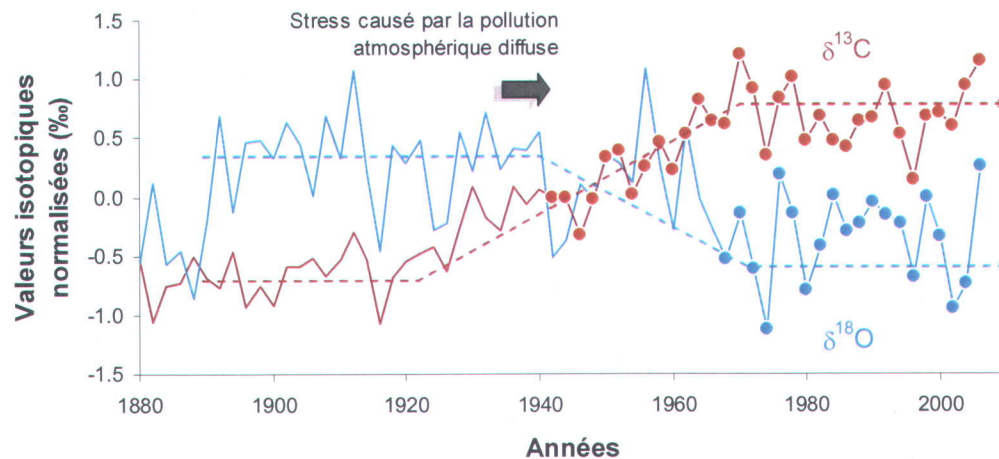


**Figure 27.** Valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  mesurées (ligne noire), calibrées (carrés bleus pleins) et modélisées (carrés bleus vides) à partir du climat pour chacun des peuplements des trois sites d'étude. Les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  prédites par la combinaison du modèle climatique et des émissions polluantes pour les épinettes rouges du site de Québec sont représentées par la ligne orange (A). Les lignes pointillées identifient le début de la divergence entre les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  mesurées dans les cernes et celles prédites.



**Figure 28.** Valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  mesurées (ligne noire), calibrée (carrés bleus pleins) et modélisées (carrés bleus vides) à partir du climat pour chacun des peuplements des trois sites d'étude. Les lignes pointillées indiquent le début de l'écart entre les valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  mesurées dans les cernes et celles prédites.

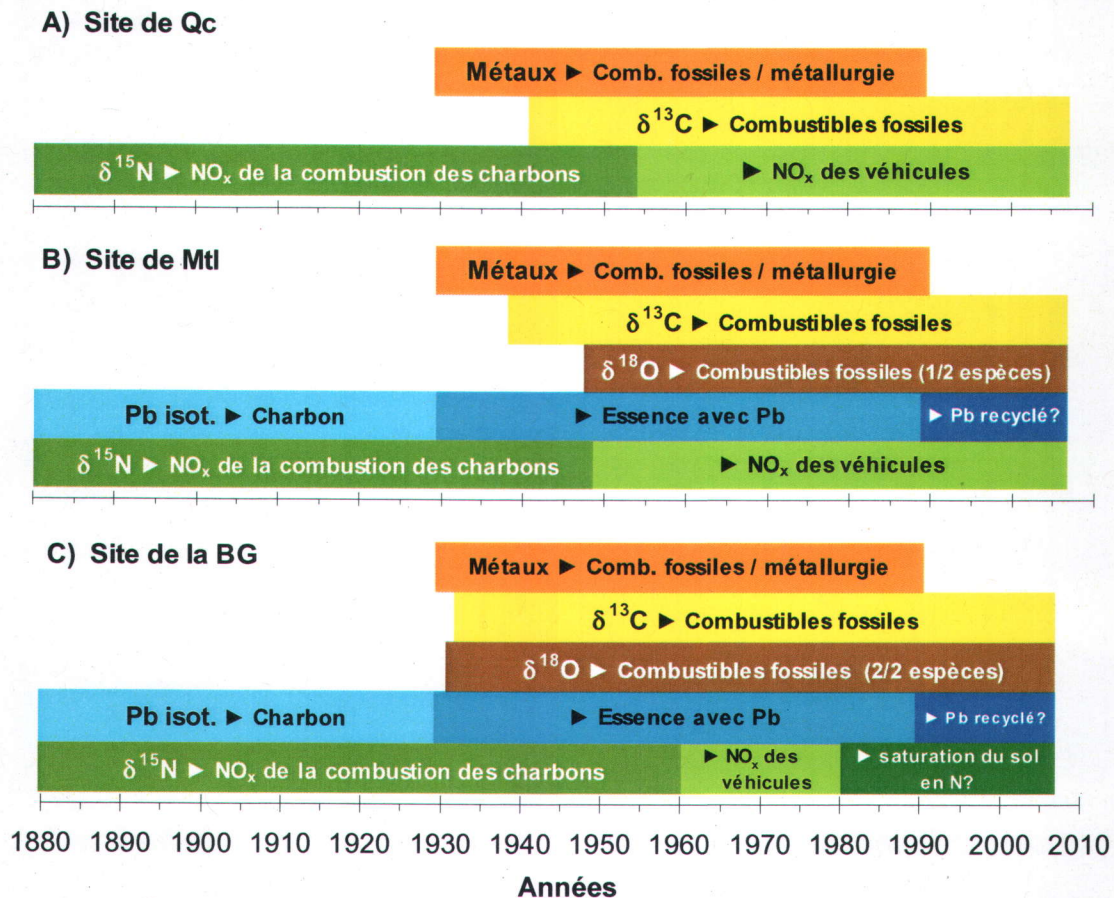
Notre étude indique aussi que les pins du site de Mtl (impact sur l'assimilation du carbone et de l'oxygène) sont plus sensibles à la présence de la pollution atmosphérique diffuse que les hêtres (impact sur l'assimilation du carbone uniquement) du même site. Cette différence pourrait aussi avoir été causée par des conditions environnementales entourant les pins plus contraignantes, tel qu'un sol plus acide, que celles entourant les hêtres. Finalement, l'utilisation de la même espèce arborescente aux sites de Mtl et de la BG aurait pu permettre d'évaluer indirectement l'intensité de la pollution atmosphérique entre les sites si les conditions environnementales de ces derniers avaient été identiques. Cependant, le fait que l'assimilation de l'oxygène par les hêtres du site de la BG semble affectée par la pollution atmosphérique alors que celle du site de Mtl est demeurée majoritairement contrôlée par les conditions climatiques pourrait aussi provenir des différentes conditions environnementales caractérisant les deux sites qui rendraient les hêtres du site de la BG plus sensibles à la pollution atmosphérique.



**Figure 29.** Réponse physiologique des hêtres du site de la Baie-Georgienne en présence de la pollution atmosphérique diffuse se traduisant par une inversion de la tendance à long terme des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  dans les cernes. Les résultats isotopiques identifiés par les modélisations climatiques comme étant influencés par la pollution atmosphérique sont représentés par les symboles.

## 2.4. Tendances spatio-temporelles

Les résultats dendrogéochimiques (Figure 30) ont permis de dresser un patron spatio-temporel cohérent de la pollution atmosphérique diffuse le long de la section étudiée du Corridor Windsor-Québec (voir Section 3, Article IV).



**Figure 30.** Récapitulatif du patron spatio-temporel des principaux contaminants atmosphériques aux sites étudiés pour chacun des indicateurs analysés. Chaque teinte représente un indicateur dendroisotopique.

Les rapports isotopiques du Pb dans les cernes représentant la combustion des charbons et de l'essence avec additifs au plomb ont clairement démontré que la pollution atmosphérique de source étatsunienne est plus importante au sud-ouest de la zone d'étude (site de la BG). Ce patron de décroissance de la pollution étatsunienne du sud-ouest vers le

nord-est suit la direction des vents dominants et est soutenu par les tendances des dépôts de sulfates et de nitrates pour l'est de l'Amérique du Nord pour les intervalles 1980-84, 1990-94 et 1996-2000 (Ro and Vet, 2003; Vet et al., 2005).

Les valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes se sont révélées efficaces pour mettre en évidence la similarité entre les sources principales de  $\text{NO}_x$  et/ou des changements du cycle de l'azote dans le sol à l'échelle de la province du Québec (1880-2007). Ces valeurs ont aussi mis en évidence des différences notables à l'échelle régionale entre les sources d'émissions principales de  $\text{NO}_x$  et/ou les changements du cycle de l'azote dans le sol des sites étudiés au Québec comparativement à celui situé en Ontario (~1971 à 2007; Figure 30).

Les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  dans les cernes de tous les peuplements étudiés ont montré que la pollution atmosphérique diffuse a été présente en quantité suffisante tout au long du Corridor Windsor-Québec pour avoir un impact sur l'assimilation du carbone par les arbres.

Certaines distinctions dans l'historique de la pollution de chacun des sites ont été observées à l'échelle locale grâce aux résultats dendrogéochimiques. Par exemple, un apport local de plomb (rapports isotopiques du Pb), provenant du secteur du transport et de l'industrie, distingue le secteur suburbain de Montréal des autres sites d'étude. Au contraire, les émissions industrielles de zinc et de cadmium semblent avoir affecté plus intensément la périphérie de la ville de Québec que celle de Mtl au début de la période industrielle. Finalement, les indicateurs métalliques ont aussi permis de faire ressortir l'impact des efforts mutuels des gouvernements et du secteur industriel canadiens et américains pour limiter la quantité de polluants fortement rejetés dans l'atmosphère depuis le début du 20<sup>ième</sup> siècle. Comme l'indique les concentrations en Cd, Zn et As dans les épinettes rouges du site de Qc et celles en Cd et Zn dans les pins du site de Mtl, les réglementations appliquées ont permis d'améliorer la qualité de l'air de la région du Corridor Windsor-Québec depuis le milieu des années 1980.



# **Section** *3*

---

**LES ARTICLES**





### 3. ARTICLES I À IV

#### 3.1. Article I – Is wood pre-treatment essential for tree-ring nitrogen concentration and isotope analysis?

**Auteurs :**

L'article I intitulé « Is wood pre-treatment essential for tree-ring nitrogen concentration and isotope analysis? » a été écrit par Annick Doucet, Martine M. Savard, Christian Bégin et Anna Smirnof.

**Résumé :**

Malgré leur croissante utilisation dans les études environnementales, les concentrations et les rapports isotopiques de l'azote ( $\delta^{15}\text{N}$ ) dans les cernes de croissance demeurent une source de conflit : la mobilité de l'azote à travers le tronc des arbres restreint-elle l'efficacité de l'azote pour reconstituer temporellement les perturbations environnementales? Certaines études effectuent un prétraitement du bois pour éliminer les composés solubles d'azote qui y sont contenus et ainsi minimiser l'impact de la mobilité radiale de cet élément sur son potentiel d'indicateur temporel des conditions environnementales. Cependant, la nécessité d'appliquer ce prétraitement n'a toujours pas été étudiée dans son intégralité. Dans le but d'approfondir nos connaissances des effets du prétraitement des cernes sur leur composition en azote, les concentrations d'azote et les valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes d'un hêtre et d'une épinette rouge ont été soumises à deux types de prétraitements (court et long), puis comparés aux résultats géochimiques des mêmes cernes non prétraités.

Les résultats indiquent que le prétraitement du bois n'a pas réduit la mobilité radiale des concentrations d'azote ainsi que l'augmentation de la concentration d'azote coïncidant avec la frontière duramen-aubier des deux espèces étudiées. Conséquemment, même si les concentrations d'azote ont été légèrement modifiées par les prétraitements appliqués, les patrons reflètent les processus biologiques internes des arbres plutôt que les conditions environnementales.

Les prétraitements appliqués sur les cernes des deux espèces étudiées n'ont pas modifiés de manière significative leurs valeurs  $\delta^{15}\text{N}$ . De plus, ces valeurs indiquent que les cernes non prétraités et prétraités ne sont pas influencés par la frontière duramen-aubier, que ce soit dans l'épinette rouge ou dans le hêtre. Ces observations indiquent que la mobilité de l'azote à travers les cernes ne génère pas de fractionnement isotopique important. Les résultats de cette étude suggèrent donc que les valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes de croissance non

prétraités du hêtre et de l'épinette rouge peuvent être utilisées en tant qu'indicateur temporel dans les recherches environnementales.

**Contribution des auteurs :**

L'échantillonnage sur le terrain, la préparation des échantillons, le travail de laboratoire, l'interprétation des résultats et l'écriture de l'article ont été réalisés par l'étudiante (Annick Doucet). Le travail de laboratoire a été supervisé par Mme Smirnoff et toutes les étapes mentionnées se sont déroulées sous la supervision du Dr. Savard et du Dr. Bégin. Tous les coauteurs ont révisé et commenté l'article. Les corrections et commentaires majeurs ont été effectués par le Dr. Savard.

**Journal :**

L'article 1 a été publié par le journal *Rapid Communication in Mass Spectrometry* :

Doucet, A., Savard, M.M., Bégin, C. and Smirnoff, A., 2011. Is wood pre-treatment essential for tree-ring nitrogen concentration and isotope analysis? *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 25(4): 469–475.

**Is wood pre-treatment essential for tree-ring nitrogen concentration and isotope analysis?**

Annick Doucet<sup>a</sup>, Martine M. Savard<sup>b</sup>, Christian Bégin<sup>b</sup>, Anna Smirnov<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement, 490 rue de la Couronne, Québec (QC), G1K 9A9, Canada

<sup>b</sup> Natural Resources Canada, Geological Survey of Canada, 490 rue de la Couronne, Québec (QC), G1K 9A9, Canada

Corresponding author :

Annick Doucet

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

Postal address: 490 rue de la Couronne, Québec (QC), G1K 9A9, Canada

Phone number: 418 654-2530 #4466

Fax number: 418 654-2615

E-mail: [annick.doucet@ete.inrs.ca](mailto:annick.doucet@ete.inrs.ca)

## ABSTRACT

Tree-ring nitrogen concentrations and isotope ratios ( $\delta^{15}\text{N}$ ) are gaining in popularity for environmental research even though their use is still debated because of nitrogen mobility in tree stems. Modern studies generally present results on wood that is pre-treated to remove soluble nitrogen compounds and minimize the impact of radial translocation on tree-ring nitrogen environmental records. However, the necessity to use such pre-treatment has never been fully assessed. Here we compare the nitrogen concentrations and  $\delta^{15}\text{N}$  values of two wood preparation protocols applied to beech and red spruce tree rings for removal of soluble compounds from ring pairs with non pre-treated tree rings. For both tree species, pre-treatment did not minimize the radial patterns of tree-ring nitrogen concentrations and the increasing concentration trends that are coincident with the heartwood-sapwood boundary. Therefore, even if the tree-ring nitrogen concentrations are slightly modified by pre-treatment, nitrogen concentrations are considered to reflect internal stem processes rather than environmental conditions in both species. Results for  $\delta^{15}\text{N}$  values were similar for untreated and pre-treated ring pairs, suggesting that wood pre-treatment did not substantially change the  $\delta^{15}\text{N}$  values and temporal trends in ring series. In addition, tree-ring  $\delta^{15}\text{N}$  series of untreated and pre-treated wood did not show any sign of influence of the heartwood-sapwood boundary in both tree species, indicating that nitrogen translocation did not generate significant isotopic fractionation. We therefore suggest that untreated ring  $\delta^{15}\text{N}$  values of beech and red spruce trees can be used for environmental research.

**Key words:** nitrogen concentration, nitrogen-15, extraction procedures, dendrogeochemistry, tree-ring

## 1. INTRODUCTION

The deposition of anthropogenic N-containing compounds has the potential to impact ecosystems by inducing eutrophication of aquatic systems, pollution of groundwater, nitrogen saturation of forest ecosystems, and acidification of soils.<sup>1, 2</sup> Because releases of N-containing compounds can alter the composition (N concentration and isotopic ratio) of the local nitrogen compounds available to plants,<sup>e.g. 3-6</sup> and since the chemistry of a tree-ring partly reflects the environmental conditions prevailing during the year of its formation,<sup>7</sup> tree-ring nitrogen compositions have been proposed as a record of long- and short-term environmental perturbations of the nitrogen cycle.<sup>e.g.: 8-10</sup> In the last decade the use of tree-ring nitrogen composition as environmental proxy for air quality has become more common,<sup>eg.: 9-13</sup> but has met resistance due to analytical difficulties arising from the low abundance of nitrogen relative to carbon<sup>14, 15</sup> and the mobility of nitrogen in stems.<sup>16-18</sup>

Translocation is an important mechanism of nitrogen reuse in plants, thereby guaranteeing an adequate nitrogen supply for sustained growth.<sup>17, 19, 20</sup> In particular, nitrogen is often more concentrated around the heartwood-sapwood boundary and in outer rings, where there are higher amounts of parenchyma cells.<sup>17, 21-25</sup> Elhani *et al.*<sup>11</sup> explained that nitrogen is bound to two major types of wood components. The first group is mainly characterized by cellulose and hemicellulose (polysaccharides), lignin and cell wall proteins, whereas the second relate mainly to soluble compounds such as tannins, polyphenols, fats, waxes, resins, alkaloids and other extractives.<sup>8, 11, 26</sup> The radial translocation of nitrogen across tree rings has the potential to blur the temporal concentration patterns generated by environmental perturbations<sup>27, 28</sup> and may induce either isotopic fractionation or averaging that masks original nitrogen isotopic signals.<sup>11, 29</sup> To minimize the impact that nitrogen translocation may have had on temporal tree-ring chemical trends, it has been suggested that analyses be restricted to the nitrogen bound to immobile components of the wood (i.e. the first group described above), rather than total wood nitrogen.<sup>17, 26, 27</sup> Tree-ring pre-treatment may be applied to remove wood's mobile components<sup>17, 26, 27</sup> although approximately half of the studies linking tree-ring  $\delta^{15}\text{N}$  values to environmental perturbations have utilised pre-treatments protocols.<sup>8, 10, 15, 17, 30-32</sup> But few studies have tested the impact of pre-treatment on tree-ring nitrogen composition (Table 1). For example, Sheppard and Thompson<sup>26</sup> and Sheppard and Topa<sup>22</sup> (conifer species), and Elhani *et al.*<sup>11, 30</sup> (deciduous species), suggested that wood pre-treatment using organic solvents, such as toluene and ethanol, is essential to remove non-structural nitrogen compounds in order to use tree-ring nitrogen compositions in temporal analysis. However, Hart and Classen<sup>8</sup> proposed that leaching tree rings of conifer species in deionized water (DI-water) instead of using organic solvents to

remove their soluble compounds may be sufficient, whereas Bukata and Kyser<sup>11</sup> argued that pre-treatment is not essential prior to analyzing tree-ring nitrogen composition of white oak. Pre-treating wood to remove the mobile nitrogen is obviously a subject of debate in the literature surrounding wood N-compositions as environmental proxy data.

**Table 1.** Previous studies on consequences of pre-treatments on the nitrogen concentrations and  $\delta^{15}\text{N}$  values of sapwood tree rings.

| Usefulness of pre-treatment  | N concentration                              | $\delta^{15}\text{N}$ values                    | Pre-treatment protocol                  | Trees (age in years) | References                          |
|------------------------------|--|---|---|----------------------|-------------------------------------|
| Essential (organic solvents) | Decrease (~45%) and diminish the variability | Not analyzed                                    | Organic solvents (4 and 24h in Soxhlet) | Conifer (~120-140)   | Sheppard and Thompson <sup>26</sup> |
| Essential (organic solvents) | Decrease from 0.15 to 0.22%                  | Decrease of 0.4‰                                | Organic solvents (4h in Soxhlet)        | Deciduous (16)       | Elhani <i>et al.</i> <sup>11</sup>  |
| Essential (DI-water)         | Decrease (~10%)                              | Decrease of 2 to 3‰                             | DI-water rinsed, organic solvents       | Conifer (19)         | Hart and Classen <sup>8</sup>       |
| Unnecessary (for white oak)  | Decrease (~10.5%)                            | Increase of 0.59‰ (within analytical error)     | DI-water (3 days)                       | Deciduous (70)       | Bukata and Kyser <sup>9</sup>       |
| Essential (organic solvents) | Not analyzed                                 | Mean increase of 1.3‰ for trees of control site | Organic solvents (4h in Soxhlet)        | Deciduous (~80)      | Elhani <i>et al.</i> <sup>30</sup>  |

The impacts of wood pre-treatment on tree-ring nitrogen composition vary between studies (Table 1). For instance, Sheppard and Thompson<sup>26</sup> proposed that wood pre-treatment removes a significant portion of soluble organics and may substantially reduce the variation of tree-ring nitrogen concentrations, and thereby eliminate the influence of the heartwood-sapwood boundary on tree-ring nitrogen concentrations. Elhani *et al.*<sup>11</sup> noticed that tree-ring pre-treatment with organic solvents slightly decreased  $\delta^{15}\text{N}$  values in trees growing under natural conditions, whereas in Elhani *et al.*<sup>30</sup> the pre-treatment increased the  $\delta^{15}\text{N}$  ratios of trees from the control site. Others observed that tree-ring pre-treatment did not result in substantial change in nitrogen

concentrations.<sup>8</sup> Overall, there is no consensus regarding the impact of removing wood extractives on tree-ring nitrogen concentrations and isotopic values.

This paper documents the nitrogen concentrations and  $\delta^{15}\text{N}$  values of paired tree-ring samples selected over stem segments covering 100 years, and treated using three different wood preparation protocols: untreated ring pairs, and short and a long pre-treatments. These experiments were conducted on deciduous (beech; *Fagus grandifolia* Ehrh.) and coniferous (red spruce; *Picea rubens* Sarg.) trees. Few studies have evaluated the efficiency of wood pre-treatment of old trees grown under natural conditions.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Study sites

The beech stand is located at the Morgan Arboretum near Montréal (Quebec Province, Canada). The Morgan Arboretum encompassed 245 hectares of protected area owned by McGill University, and is located 30 km west of downtown Montréal. It is surrounded by a low density residential neighbourhood that is traversed by two highways that were built after 1965. According to the meteorological stations located within 25 km of Montréal, total annual precipitations in the region average 975 mm, whereas the average summer temperature (June to August) between 1905 and 2005 was 20 °C. The red spruce stand was selected in the Tantare ecological reserve (47°04'N, 71°32'W), which is a protected area of 1450 hectares, 40 km northwest of Québec City (Quebec Province, Canada). This site is located 260 km from the investigated Montréal beech stand. There have been no forest fire or tree cutting reported in the reserve over the last 200 years, and the main landscape disturbances are occasional tree-fall events due to strong winds.<sup>33</sup> Climatic conditions, which have been compiled from meteorological stations located within a perimeter of 40 km around the study site, indicate that the Quebec region had a mean annual precipitation of 1124 mm and an average summer temperature of 18°C between 1880 and 2007. The tree stands growing near Québec and Montréal receive considerable amounts of atmospheric diffuse pollution. In fact, the two investigated stands are part of the Windsor–Québec City Corridor, a highly populated and industrialized region that, additionally to local nitrogen emissions, receives high quantities of wind-transported atmospheric pollutants.<sup>34</sup> The history of the two regional nitrogen cycles is presented in Savard *et al.*<sup>10</sup> and Doucet *et al.*<sup>12</sup>

## 2.2. Materials

Two cores of 5 mm diameter were extracted at breast height (~1.4 m) from thirty red spruce trees and twelve beech trees for chronological analysis. Cores were prepared for ring-width measurements and cross-dating using standard dendrochronological methods. The COFECHA program was used to verify dating.<sup>35</sup> Among the trees selected for the dendrochronological study, one tree of each species was chosen for nitrogen pre-treatment experiments. Of the trees included in the dendrogeochemical study, the red spruce specimen had a minimum age of 233 years (1774-2007) with a heartwood-sapwood boundary occurring in the 1973 and 1974 rings. The investigated beech tree had a minimum age of 135 years (1869-2004) with a transition of the heartwood to sapwood in rings of the 1950-60 period. Samples for dendrogeochemical analyses were equally distributed around the stem and collected using a 5 or 12 mm diameter increment borer at ~1 to 1.5 m from the soil surface. Ring samples were manually separated at a 2-year (amalgamation of two subsequent tree rings: ring pairs) and 1-year resolution using clean stainless blades for the period covering 1880 to 2007. Corresponding ring pairs of the various cores were pooled for geochemical analyses. These composite ring samples were then ground with a Wiley mill, manufactured by Thomas Scientific, using a 40-mesh screen to produce homogenized wood subsamples.

## 2.3. Protocol

Our previous work has revealed that nitrogen concentrations in both studied trees followed a flat trend which started to increase at the heartwood-sapwood transition zone up to the most recent ring (data and graphs available on request),<sup>12</sup> a tendency considered to be associated to tree-ring translocation.<sup>36</sup> Given that the effects of translocation have clearly been identified, we have opted to study tree rings which unmistakably belong to the heartwood (devoid of translocated N) and sapwood (holding translocated N) sections of trees in order to characterize their properties. In the present study, 23 and 21 ring pairs for the beech and red spruce specimens, respectively, were selected at non-regular time variations along the heartwood and sapwood stem sections. Selection of ring pairs was done on the basis of material availability, which has to be sufficient to conduct the three different experimental pre-treatments. The ground ring pairs were separated in three replicate types. Untreated ring pairs were used as control. The second ring pair replicate (extraction type I) was inserted in filter bags (Ankom Technology) and placed into a 1:1 mixture of benzene (99.9%) and methanol (99.9%) for 12 hours to remove soluble organics such as waxes, oils and resins. Filter bags with samples were



then placed for 1 hour in acetone (99.9%) into an ultrasonic bath (room temperature) to remove traces of benzene and methanol. The samples were thoroughly rinsed (20 times submerged under demineralized water and shaken during 20 seconds each time) and then boiled in demineralized water for 1 hour to eliminate water-soluble polysaccharides<sup>30</sup> and traces of acetone. Finally filter bags with samples were oven dried at 60°C. We will refer to this short extraction procedure as Ext. I. The third ring pair replicate (extraction type II) was subjected to a more intense extraction procedure than the precedent one. In this longer procedure (Ext. II), filter bags with samples were placed for 48h in a 1:1 mixture of benzene and methanol and then for another 48h in acetone in a Soxhlet extraction apparatus. The solvents took about 20 minutes to pass from the condensed to the vaporized form and then again to the condensed form. As in Ext. I, the filter bag with sample was then rinsed and boiled in demineralized water, and oven dried. The Soxhlet apparatus was used in Ext. II to verify whether higher temperature and longer residence time in solvents is more effective at extracting wood soluble organics than the ultrasonic bath that we customarily use in our pre-treatment procedures. Using the Soxhlet apparatus will also allow us to compare our results with those of three prior studies that used this method procedure device (Table 1).<sup>11, 26, 30</sup> The nitrogen concentrations and  $\delta^{15}\text{N}$  values were analyzed on 115 sub-samples on a total of 132, including Control ring wood and wood samples pre-treated with Ext. I and Ext. II. 17 of the 44 wood samples from Ext. II could not be analyzed because some wood samples, which have been left in their filter bag, were misplaced and air contaminated (Table 2). Unfortunately, there was not enough available material to complete the Exp. II.

**Table 2.** Information summary (mean values, standard deviations and number of analyzed tree samples) of N concentrations and  $\delta^{15}\text{N}$  values for sapwood and heartwood sections of beech and red spruce trees for Control, Ext. I and Ext. II. Numbers in brackets represent the amount of tree-ring samples lost during Ext. II.

|                       |           | Beech tree                       |                                  |                                     | Red spruce tree                  |                                  |                                     |
|-----------------------|-----------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
|                       |           | Control                          | Ext. I                           | Ext. II                             | Control                          | Ext. I                           | Ext. II                             |
| [N]                   | Sapwood   | 0.085<br>$\pm 0.006$ ;<br>n = 11 | 0.080<br>$\pm 0.008$ ;<br>n = 11 | 0.081<br>$\pm 0.006$ ;<br>n = 8 (3) | 0.044<br>$\pm 0.007$ ;<br>n = 12 | 0.044<br>$\pm 0.007$ ;<br>n = 12 | 0.045<br>$\pm 0.007$ ;<br>n = 9 (3) |
|                       | Heartwood | 0.081<br>$\pm 0.006$ ;<br>n = 10 | 0.082<br>$\pm 0.007$ ;<br>n = 10 | 0.079<br>$\pm 0.008$ ;<br>n = 5 (5) | 0.033<br>$\pm 0.001$ ;<br>n = 11 | 0.034<br>$\pm 0.001$ ;<br>n = 11 | 0.037<br>$\pm 0.002$ ;<br>n = 5 (6) |
| $\delta^{15}\text{N}$ | Sapwood   | 0.7 $\pm 0.5$ ;<br>n = 11        | 0.9<br>$\pm 0.5$ ;<br>n = 11     | 0.8 $\pm 0.5$ ;<br>n = 8 (3)        | -2.1<br>$\pm 0.5$ ;<br>n = 12    | -2.5<br>$\pm 0.6$ ;<br>n = 12    | -2.7<br>$\pm 0.6$ ;<br>n = 9 (3)    |
|                       | Heartwood | 1.0 $\pm 0.6$ ;<br>n = 10        | 0.7<br>$\pm 0.6$ ;<br>n = 10     | 0.9 $\pm 0.6$ ;<br>n = 5 (5)        | -2.2<br>$\pm 1.1$ ;<br>n = 11    | -1.9<br>$\pm 1.1$ ;<br>n = 11    | -1.1<br>$\pm 0.8$ ; n =<br>5 (6)    |

#### 2.4. N concentration and N-isotope ratio analyses

About 12 mg of each ground ring pair were weighed into tin capsules and then combusted in an Elemental Analyzer (Carlo Erba, NC 2500) in Continuous Flow with an Isotope Ratio Mass Spectrometer (Fisons Prism III; EA-CF-IRMS) at the Delta-Lab of the Geological Survey of Canada (Natural Resources Canada). As nitrogen levels in wood are very low relative to carbon content, a carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ; carboxorb) trap was used to optimize the detection of nitrogen ( $^{15}\text{N}$  and  $^{14}\text{N}$ ). To eliminate the potential of memory effect originating from the large amount of  $\text{CO}_2$  from one analyzed wood sample to the next, the time of analysis was increased from 300 to 650 seconds. To calculate concentrations of nitrogen in tree rings, three standards for determination of elemental composition from NIST (Apple leaves) and Elemental Microanalysis (Coconut and Olive Stone) have been used. Standards weights that produced peak heights similar to those from samples were selected to eliminate any possible non-linearity effects associated with small peak heights. A regression line was calculated based on two end points (Coconut, [N] = 0.12% and Apple leaves, [N] = 2.25%). The equation was validated using

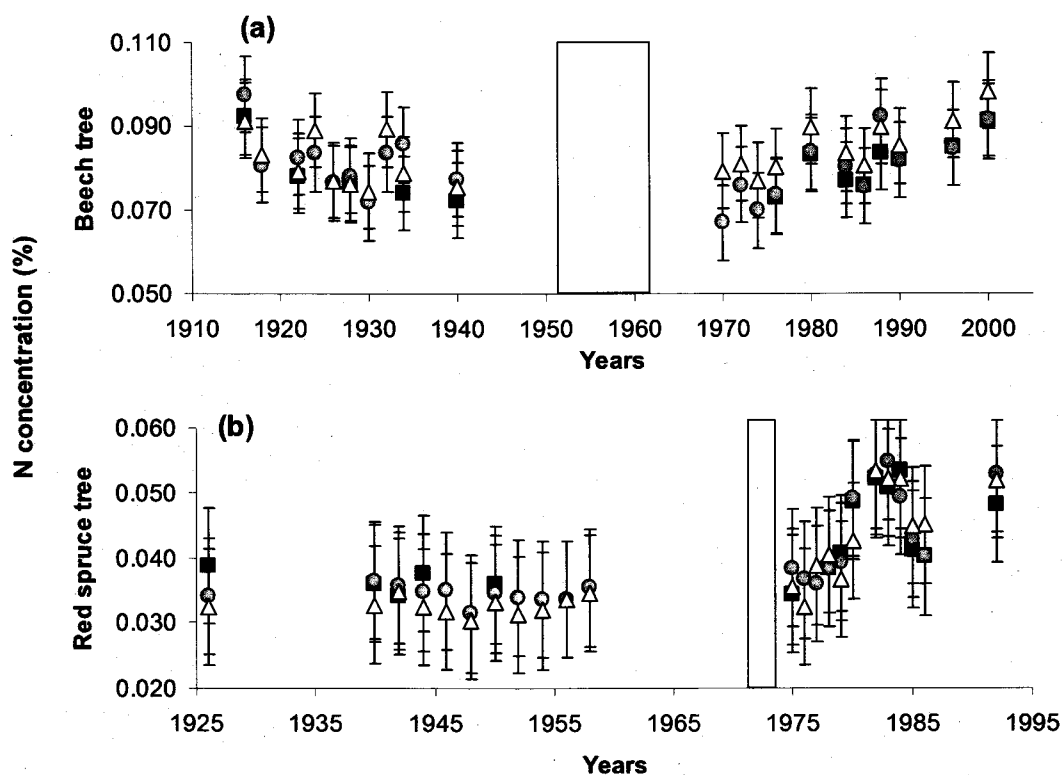
a third compound, Olive Stone ([N] = 0.17%). Based on this approach, the reproducibility of N-concentrations by this method is better than  $\pm 0.008\%$  ( $1\sigma$ ;  $n = 25$ ). In addition, we tested this method to determine the concentration on our internal wood standard,<sup>37</sup> which gave a precision of  $\pm 0.001\%$  for replicates ( $1\sigma$ ;  $n = 26$ ). N-isotope ratios are expressed in per mil (‰) in the  $\delta$ -notation and the data is normalized relative to international standards IAEA-N2 and USGS-25. The accuracy of the method for the  $\delta^{15}\text{N}$  values ( $\pm 0.4\text{‰}$ ) was assessed using the international standard IAEA-N1 and an internal standard  $(\text{NH}_2)_4\text{SO}_4$ . The mean deviation of precision on replicates was  $\pm 0.3\text{‰}$  ( $n = 34$ ).

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Nitrogen concentrations

On average, 6.2 and 7.2% of the initial weight of ring pairs were removed by Ext. I for the beech and red spruce trees, respectively. Ext. II removed an average of 8.0 and 8.9% of the initial weight of ring pairs, which is a mean additional weight of 1.8% and 1.7% of soluble organics from the beech and red spruce trees, respectively. The mean nitrogen concentration was 0.082% ( $n = 55$ ) for the beech specimen and 0.040% ( $n = 61$ ) for the red spruce tree. Those results fit the observations that woody plant tissues generally contain between 0.03 and 0.10% of nitrogen and that hardwood trees, such as beech specimens, contain a higher percentage of nitrogen than softwood trees, such as red spruce specimens.<sup>21</sup>

Paired two-tailed *t*-tests show that the nitrogen concentrations of Control ring pairs of the beech tree for the sapwood section presented values that were statistically higher than that of Ext. I, itself higher than Ext. II (Table 1; Fig. 1(a)). The Ext. I and Ext. II removed an average of 8 and 7% of nitrogen concentrations comparatively to the values of the corresponding ring pairs of Control. The fact that the removal of mobile nitrogen fraction from wood lowers its nitrogen concentration is consistent with results previously observed in the literature.<sup>8, 11, 22, 26</sup> We noticed that a higher percentage of nitrogen was removed from the sapwood of the beech stem (0.005%) relative to its heartwood counterpart (0.001%). This higher loss of nitrogen in the sapwood section of the beech tree does not reflect the extraction of a higher proportion of soluble organics, but rather corresponds to organic compounds having higher nitrogenous content.<sup>26, 38</sup>



**Figure 1.** Nitrogen concentrations through time in the beech (a) and red spruce trees (b). Control (open triangles) represents results for untreated trees, Ext. I (grey circles) corresponds to results obtained for treated wood with the short-extraction procedure, and Ext. II (black squares) represents results obtained on wood treated with the long-extraction procedure. The rectangles indicate the heartwood-sapwood transition zone.

In contrast to the beech tree, two-tailed t-tests suggest that nitrogen concentrations were mostly similar among Control, Ext. I and Ext. II. sapwood and heartwood red spruce specimen; only the heartwood section of Ext. I. had significantly higher nitrogen concentration (mean of 0.0018%) than Control (Table 3; Fig.1(b)). Given that the pre-treatment cannot add nitrogen to ring pairs and the difference between values of corresponding ring pairs of Control and Ext. I are within the analytical limit of the method, we simply consider these differences to be negligible. The fact that there is no significant difference in tree-ring nitrogen concentrations between untreated and pre-treated ring pairs, even if pre-treatments have been applied, may be due to the fact that the main wood extractives of temperate conifers are nitrogen-poor resins.<sup>26, 39, 40</sup> The analytical conditions during the production of the nitrogen concentrations of untreated and pre-treated red spruce tree presented high accuracy on internal standards, and precision on replicates. Moreover, the spruce samples were analyzed at the same time as those of beech

tree, whose results are in line with what others have observed.<sup>12</sup> We therefore conclude that the results are real for the tree specimen analysed. Hart and Classen<sup>8</sup> reached a similar conclusion as they observed no significant decrease of nitrogen concentrations after the chemical pre-treatment of wood (Table 1) from another conifer species, namely ponderosa pine (*Pinus ponderosa*). An important finding of our research is that pre-treatments did not change the nitrogen concentrations of tree-rings of both species beyond the precision limit of the applied method ( $\pm 0.008\%$ ). Also, removing wood soluble compounds from the beech and red spruce trees did not affect the very strong long-term correlation ( $P < 0.001$ ) between Control, Ext. I and Ext. II series of both tree species.

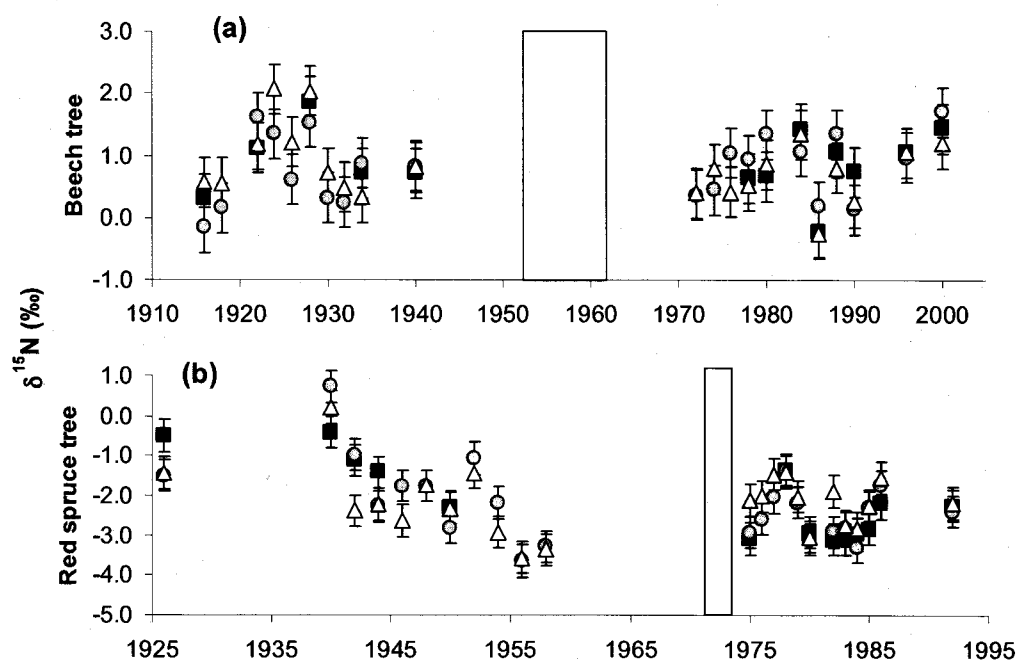
Another important finding is that applied pre-treatments did not modify the increase in nitrogen concentration in sapwood tree rings for either studied species (Fig. 1a, b). Note that the complete nitrogen concentration series from 1880 to 2007 of both studied trees pre-treated with the Ext. I and covering the sapwood-heartwood transition zone of tree-ring nitrogen concentrations are presented in Doucet et al.<sup>12</sup> The existence of higher nitrogen concentrations in pre-treated sapwood samples contrasts with the observations of Sheppard and Toba,<sup>22</sup> but confirms interpretations from two other studies.<sup>10, 12</sup> Our results are in marked contrast with Elhani et al.<sup>11</sup>, who suggest a direct link between tree-ring nitrogen concentrations and environmental conditions. This may be due to the short time series studied by Elhani et al.<sup>11</sup> or to differences in site conditions, tree species (*Fagus sylvatica* vs *Fagus grandifolia*), or experimental procedures between the two studies. On the basis of our results, we propose that pre-treatments, as applied here for the removal of soluble compounds from beech and red spruce wood, may bias nitrogen concentration measurements in tree rings for use as indicator of environmental conditions.

**Table 3.** Paired two-tailed *t*-test results for tree-ring nitrogen isotopes ratios and concentrations of Control pre-treatment as function of Extraction types I (Ext. I) and II (Ext. II) applied to sapwood and heartwood sections. *P* values are significant at  $\alpha < 0.05^*$ .

|                       |           | Beech tree |         | Red spruce tree |         |
|-----------------------|-----------|------------|---------|-----------------|---------|
|                       |           | Control    | Ext. I  | Ext. I          | Ext. II |
| [N]                   | Sapwood   | 0.000*     | 0.0001* | 0.830           | 0.549   |
|                       | Heartwood | 0.822      | 0.222   | 0.000*          | 0.050   |
| $\delta^{15}\text{N}$ | Sapwood   | 0.111      | 0.123   | 0.005*          | 0.024*  |
|                       | Heartwood | 0.102      | 0.743   | 0.100           | 0.234   |

### 3.2. Nitrogen isotope values

Paired two-tailed *t*-tests confirm that the  $\delta^{15}\text{N}$  values of the sapwood and heartwood of beech ring pairs are similar between the Control, Ext. I and Ext. II (Table 3; Fig. 2(a)). Those results contrast with the suggestion that removing labile nitrogen compounds from beech wood will result in a lower tree ring  $\delta^{15}\text{N}$  values.<sup>11</sup> Moreover, the paired two-tailed *t*-tests show that the  $\delta^{15}\text{N}$  values of the heartwood of red spruce-ring pairs are similar for the Control, Ext. I and Ext. II, but that the mean  $\delta^{15}\text{N}$  in red spruce-sapwood are significantly different (Table 3; Fig. 2b). When the  $\delta^{15}\text{N}$  values of ring pairs from Ext. I and Ext. II are lower than those of Control, the difference ( $\pm 0.2\text{‰}$ ) is always within the analytical error ( $\pm 0.4\text{‰}$ ). Also, pre-treatments of ring pairs did not reduce the inter-variability between succeeding values of the beech (mean of  $\pm 0.4\text{‰}$ ) and spruce trees (mean of  $\pm 0.3\text{‰}$ ). Moreover, the Control, Ext. I and Ext. II series of ring analyses all correlate for both the beech and spruce species ( $P < 0.01$ ). As the variations between corresponding ring pairs of Control, Ext. I and Ext. II are not systematic, always within analytical precision, and do not modify the temporal patterns of the isotopic series, we consider that the pre-treatments used in this study to extract the labile nitrogen compounds are not necessary prior to the  $\delta^{15}\text{N}$  analysis of beech and red spruce trees.



**Figure 2.** Nitrogen isotope values of the beech (a) and red spruce trees (b) through time. Control (open triangles) representing untreated trees, Ext. I (grey circles) corresponding to short-extraction procedure, and Ext. II (black squares) representing long-extraction procedure. The rectangles indicate the heartwood-sapwood transition zone.

The measurement of nitrogen isotopes in wood is hindered by the difficulty of treating material with low N:C ratios; suggesting that the analytical procedure would be easier if further research confirmed that some tree species do not require the removal of the soluble compounds of wood (with their N content). This would be especially true for deciduous species, which generally have higher N-rich soluble compounds.<sup>26, 38</sup> Nonetheless, we have to keep in mind that tree-ring N characteristics can differ as a function of tree species and site conditions. In addition, repeated analyses of untreated wood might create analytical problems with EA-CF-IRMS systems due to persistence of resin fractions after combustion.

The isotope fractionation caused by nitrogen translocation in tree stems has not been directly investigated yet. From studies on foliar systems, Kolb and Evans<sup>41</sup> suggested that no isotopic fractionation is associated with the reabsorption of foliar nitrogen before leaf abscission. In contrast, Garten<sup>42</sup> observed that a potential enrichment of 0.5‰ can take place with translocation of nitrogen from senescing foliage before its abscission. It has also been suggested that the impact of nitrogen translocation on foliar  $\delta^{15}\text{N}$  values is species specific.<sup>43</sup> In

the present study, the  $\delta^{15}\text{N}$  series of investigated trees did not appear to be influenced by the heartwood-sapwood transition zone. There was no influence of the heartwood-sapwood boundary in the complete  $\delta^{15}\text{N}$  series (1880-2007) of the investigated trees pre-treated with the Ext. I (not shown here; see Doucet *et al.*<sup>12</sup>). If we assume that N translocation is primarily linked to the heartwood to sapwood physiological transition,<sup>36</sup> then the absence of influence is an indirect evidence that radial translocation of nitrogen within stems does not generate significant nitrogen isotopic fractionation in the beech and red spruce species.

#### 4. CONCLUSIONS

Nitrogen concentrations of beech and red spruce tree rings are not modified by the short and long pre-treatments selected here (within the precision of the analytical method), despite the variable amounts of soluble nitrogen forms extracted by the two pre-treatments. In addition, the applied pre-treatments do not efficiently eliminate the influence of the heartwood-sapwood transition zone on the temporal trends. We then consider that tree-ring nitrogen concentrations of the beech and red spruce trees cannot be used to reconstruct environmental perturbations.

By comparing their  $\delta^{15}\text{N}$  values, we have demonstrated that untreated and pre-treated tree rings yield identical results for both the beech and red spruce specimens, and that the extraction of labile nitrogen compounds does not seem to fractionate the nitrogen isotopes. We consider that the pre-treatment of beech and red spruce tree rings is not needed to produce coherent  $\delta^{15}\text{N}$  values. For other species, this interpretation should be specifically assessed in order to verify the integrity of the ratios and avoid analytical problems. As previously stated,<sup>42</sup> the absence of an influence of the heartwood-sapwood boundary on tree-ring  $\delta^{15}\text{N}$  values suggests that isotopic nitrogen values of tree rings could be a promising tool to reconstruct environmental conditions.

A lot of work is yet required to thoroughly understand tree-ring nitrogen series, as nitrogen loads in trees represent an integration of several inputs with different  $\delta^{15}\text{N}$  values, and of various processes affecting the properties of nitrogen available to trees, namely, foliar uptake of atmospheric species,<sup>43, 44</sup> bacterial modification of nitrogen in soils, seasonal soil N variations,<sup>45</sup> N-cycling processes often poorly characterized,<sup>46</sup> and within-tree physiological mechanisms.<sup>30</sup> We expect that in the future research studies using tree-ring  $\delta^{15}\text{N}$  values will become common and will contribute to infer past modification of the nitrogen cycle.



## ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank J. Marion of INRS-ETE for her support in this project. We are also grateful to A. Giroux of the ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parc (MDDEP) and to B. Côté and C. Idziak of Morgan Arboretum for logistical support. This project has been supported by the Environment & Health Program and the Environmental Geoscience Program of Natural Resources Canada, and by the Natural sciences and engineering research council of Canada (NSERC). The production of this manuscript benefitted from a constructive pre-submission review by Dr. Paul Gammon. GSC contribution number: 20100336.

## REFERENCES

1. Galloway, J.N., 2005. The global nitrogen cycle: past, present and future. *Science in China. Series C, Life sciences / Chinese Academy of Sciences.*, 48 Spec No: 669-677.
2. Wilson, E.J. and Skeffington, R.A., 1994. The effects of excess nitrogen deposition on young Norway spruce trees. Part I The soil. *Environmental Pollution*, 86(2): 141-151.
3. Freyer, H.D., 1991. Seasonal variation of  $^{15}\text{N} / ^{14}\text{N}$  ratios in atmospheric nitrate species. *Tellus, Series B*, 43 B(1): 30-44.
4. Stewart, S.R., Aidar, M.P.M., Joly, C.A. and Schmidt, S., 2002. Impact of point source pollution on nitrogen isotope signatures ( $\delta^{15}\text{N}$ ) of vegetation in SE Brazil. *Oecologia*, 131(3): 468-472.
5. Boeckx, P., Van Meirvenne, M., Raulo, F. and Van Cleemput, O., 2006. Spatial patterns of  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  in the urban topsoil of Gent, Belgium. *Organic Geochemistry*, 37(10): 1383-1393.
6. Kohzu, A., Miyajima, T., Tayasu, I., Yoshimizu, C., Hyodo, F., Matsui, K., Nakano, T., Wada, E., Fujita, N. and Nagata, T., 2008. Use of stable nitrogen isotope signatures of riparian macrophytes as an indicator of anthropogenic N inputs to river ecosystems. *Environmental Science and Technology*, 42(21): 7837-7841.
7. Amato, I., 1988. Tapping tree rings for the environmental tales they tell. *Analytical Chemistry*, 60(19): 1103A–1107A.

8. Hart, S.C. and Classen, A.T., 2003. Potential for assessing long-term dynamics in soil nitrogen availability from variations in  $\delta^{15}\text{N}$  of tree rings. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 39(1): 15-28.
9. Bukata, A.R. and Kyser, T.K., 2007. Carbon and nitrogen isotope variations in tree-rings as records of perturbations in regional carbon and nitrogen cycles. *Environmental Science and Technology*, 41(4): 1331-1338.
10. Savard, M.M., Bégin, C., Smirnov, A., Marion, J. and Rioux-Paquette, E., 2009. Tree-ring nitrogen isotopes reflect anthropogenic  $\text{NO}_x$  emissions and climatic effects. *Environmental Science and Technology*, 43(3): 604-609.
11. Elhani, S., Lema, B.F., Zeller, B., Bréchet, C., Guehl, J.M. and Dupouey, J.L., 2003. Inter-annual mobility of nitrogen between beech rings: A labelling experiment. *Annals of Forest Science*, 60(6): 503-508.
12. Doucet, A., Savard, M.M., Bégin, C. and Smirnov, A., submitted. Tree-ring  $\delta^{15}\text{N}$  values to reconstruct climatic conditions and infer air quality changes at regional scale. *Chemical Geology*.
13. Balster, N.J., Marshall, J.D. and Clayton, M., 2009. Coupling tree-ring  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  to test the effect of fertilization on mature Douglas-fir (*Pseudotsuga menziesii* var. *glauca*) stands across the Interior northwest, USA. *Tree Physiology*, 29(12): 1491-1501.
14. Hietz, P., Dünisch, O. and Wanek, W., 2010. Long-term trends in nitrogen isotope composition and nitrogen concentration in Brazilian rainforest trees suggest changes in nitrogen cycle. *Environmental Science and Technology*, 44(4): 1191-1196.
15. Saurer, M., Cherubini, P., Ammann, M., Cinti, B.D. and Siegwolf, R., 2004. First detection of nitrogen from  $\text{NO}_x$  in tree rings: a  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  study near a motorway. *Atmospheric Environment*, 38(18): 2779-2787.
16. Cutter, B.E. and Guyette, R.P., 1993. Anatomical, chemical, and ecological factors affecting tree species choice in dendrochemistry studies. *Journal of Environmental Quality*, 22(3): 611-619.
17. Merrill, W. and Cowling, E.B., 1966. Role of nitrogen in wood deterioration: amounts and distribution of nitrogen in tree stems. *Canadian Journal of Botany*, 44(11): 1555-1580.
18. Nömmik, H., 1966. The uptake and translocation of fertilizer  $\text{N}^{15}$  in young trees of Scots pine and Norway spruce. *Studia Forestalia Suecica*, 35: 1-18.

19. Lim, M.T. and Cousens, J.E., 1986. The internal transfer of nutrients in a Scots pine stand. 2. The patterns of transfer and the effects of nitrogen availability. *Forestry*, 59(1): 17-27.
20. Salifu, K.F. and Timmer, V.R., 2003. Nitrogen retranslocation response of young *Picea mariana* to Nitrogen-15 supply. *Soil Science Society of America Journal*, 67(1): 309-317.
21. Cowling, E.B. and Merrill, W., 1966. Nitrogen in wood and its role in wood deterioration. *Canadian Journal of Botany*, 44(1111): 1539-1554.
22. Sheppard, P.R. and Topa, M.A., 2002. Physico-chemical pretreatment of wood for measuring tree-ring nitrogen, 6th International Conference on Dendrochronology, Environmental Change and Human History, Quebec City.
23. Penninckx, V., Glineur, S., Gruber, W., Herbauts, J. and Meerts, P., 2001. Radial variations in wood mineral element concentrations: A comparison of beech and pedunculate oak from the Belgian Ardennes. *Annals of Forest Science*, 58(3): 253-260.
24. Grozdits, G.A. and Ifju, G., 1973. Nitrogen distribution in eastern hemlock and its relation to wood formation. *Wood Science*, 6(1): 1-8.
25. Veverka, P.J. and Nichols, K.M., 1992. On the Source and Chemical Form of Nitrogen in Kraft Black Liquors, Institute of Paper Science and Technology, Atlanta, Georgia.
26. Sheppard, P.R. and Thompson, T.L., 2000. Effect of extraction pretreatment on radial variation of nitrogen concentration in tree rings. *Journal of Environmental Quality*, 29(6): 2037-2042.
27. DeWalle, D.R., Sharpe, W.E. and Swistock, B.R., 1995. Dendrochemistry and the soil chemical environment. In: T.E.L. (Editor), *Tree rings as indicators of ecosystem health*. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 81-93.
28. Poulson, S.R., Chamberlain, C.P. and Friedland, A.J., 1995. Nitrogen isotope variation of tree rings as a potential indicator of environmental change. *Chemical Geology*, 125(3-4): 307-315.
29. Högberg, P., 1997. Tansley review no. 95 natural abundance in soil-plant systems. *New Phytology*, 137(2): 179-203.
30. Elhani, S., Guehl, J.-M., Nys, C., Picard, J.-F. and Dupouey, J.-L., 2005. Impact of fertilization on tree-ring  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  in beech stands: a retrospective analysis. *Tree Physiology*, 25(11): 1437-1446.

31. Bukata, A.R. and Kyser, T.K., 2005. Response of the nitrogen isotopic composition of tree-rings following tree-clearing and land-use change. *Environmental Science and Technology*, 39(20): 7777-7783.
32. Guerrieri, M.R., Siegwolf, R.T.W., Saurer, M., Jaïggi, M., Cherubini, P., Ripullone, F. and Borghetti, M., 2009. Impact of different nitrogen emission sources on tree physiology as assessed by a triple stable isotope approach. *Atmospheric Environment*, 43(2): 410-418.
33. Payette, S., Filion, L. and Delwaide, A., 1990. Disturbance regime of a cold temperate forest as deduced from tree-ring patterns: the Tantare Ecological Reserve, Quebec. *Canadian Journal of Forest Research*, 20(8): 1228-1241.
34. CEC, 1997. *Continental Pollutant Pathways: An Agenda for Co-operation to Address Long Range Transport of Air Pollution in North America*, Canada.
35. Holmes, R.L., 1992. *Dendrochronology program library, version 1992-1*. Laboratory of Tree-Ring Research, University of Arizona, Tucson.
36. Okada, N., Katayama, Y., Nobuchi, T., Ishimaru, Y. and Aoki, A., 1993. Trace elements in the stems of trees VI. Comparisons of radial distributions among hardwood stems. *Mokuzai Gakkaishi*, 39: 1119-1127.
37. Smirnoff, A. and Savard, M.M., 2008. Determination of nitrogen isotopes and concentrations in tree rings using EA-CF-IRMS: Analytical approach and potential problems, 14th CF-IRMS Workshop, Saskatoon, Canada.
38. Hillis, W.E., 1971. Distribution, properties and formation of some wood extractives. *Wood Science and Technology*, 5(4): 272-289.
39. Mutton, D.B., 1962. Wood resins. In: W.E.H. (Editor), *Wood extractives and their significance to the pulp and paper industries*. Academic Press, New York, pp. 331-333.
40. Fengel, D. and Wegener, G., 1984. *Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter de Gruyter Inc., Berlin.
41. Kolb, K.J. and Evans, R.D., 2002. Implications of leaf nitrogen recycling on the nitrogen isotope composition of deciduous plant tissues. *New Phytologist*, 156(1): 57-64.
42. Garten Jr, C.T., 1993. Variation in foliar <sup>15</sup>N abundance and the availability of soil nitrogen on Walker Branch watershed. *Ecology*, 74(7): 2098-2113.

43. Boyce, R.L., Larson, J.R. and Sanford Jr, R.L., 2006. Phosphorus and nitrogen limitations to photosynthesis in Rocky Mountain bristlecone pine (*Pinus aristata*) in Colorado. *Tree Physiology*, 26(11): 1477-1486.
44. Sparks, J.P., 2009. Ecological ramifications of the direct foliar uptake of nitrogen. *Oecologia*, 159(1): 1-13.
45. Freyer, H.D., 1991. Seasonal variation of  $^{15}\text{N} / ^{14}\text{N}$  ratios in atmospheric nitrate species. *Tellus, Series B*, 43 B(1): 30-44.
46. Handley, L.L. and Raven, J.A., 1992. The use of natural abundance of nitrogen isotopes in plant physiology and ecology. *Plant, Cell and Environment*, 15(9): 965-985.



### **3.2. Article II – Tree-ring $\delta^{15}\text{N}$ values to infer air quality changes at regional scale**

#### **Auteurs :**

L'article II intitulé « Tree-ring  $\delta^{15}\text{N}$  values to infer air quality changes at regional scale » a été écrit par Annick Doucet, Martine M. Savard, Christian Bégin et Anna Smirnoff.

#### **Résumé :**

Dans cette étude, les concentrations d'azote et les valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes de croissance des épinettes rouges vivant près de la ville de Québec ont été utilisées pour reconstituer les changements environnementaux à l'échelle régionale pour la période entre 1880-81 et 2007. Les résultats de l'étude indiquent que les concentrations d'azote sont fortement influencées par la zone de transition entre le duramen et l'aubier. Cette influence physiologique suggère fortement que les concentrations d'azote dans les cernes ne sont pas représentatives des variations du cycle de l'azote dans le sol. Au contraire, les valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes ne sont pas influencées par la frontière duramen-aubier et peuvent donc être considérées représentatives des conditions environnementales.

Les variations interannuelles des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes des épinettes rouges corrélaient avec les précipitations totales annuelles et les émissions régionales d'oxydes d'azote pour la période entre 1990 et 2007 (période pour laquelle les données de pollution sont disponibles). La tendance à long terme des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes, qui diminue de 1.8‰ entre 1956-57 et 2007, suit de près les tendances des rapports Ca/Al dans les cernes des mêmes arbres. Nous suggérons que la diminution des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  pourrait avoir été causée par l'acidification des sols et ses impacts sur les processus microbiologiques et/ou par une augmentation des émissions d'azote ayant des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  faibles. En effet, la diminution des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes est synchronone avec l'augmentation du nombre de véhicules de la province de Québec, dont les émissions produites sont caractérisées par des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  faibles. De plus, l'étude démontre que l'appauvrissement des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes des épinettes rouges de Québec coïncide avec le patron des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes des hêtres et des pins croissant dans des conditions écologiques différentes et situées à 260 km du présent site d'étude. Conséquemment, nous suggérons que les oxydes d'azote émis par le pot d'échappement des voitures, eux-mêmes liés à la quantité des dépôts azotés à l'échelle régionale, ont causé la tendance décroissante des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les arbres ainsi que l'acidification des sols.

La recherche démontre donc que les valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes de croissance peuvent refléter les perturbations de l'azote dans le sol et l'air causées par les émissions anthropiques d'azote, et ce, pour un vaste territoire.

**Contribution des auteurs :**

Le terrain, la préparation des échantillons et des échantillons de bois du site de Québec, ainsi que l'interprétation des résultats et l'écriture de l'article ont été réalisés par Annick Doucet. Le travail de laboratoire relié aux échantillons du site de Québec a été supervisé par Mme Smirnoff. Cette dernière a effectué les analyses des échantillons de bois du site de Montréal. Toutes les étapes mentionnées se sont déroulées sous la supervision du Dr. Savard et du Dr. Bégin. Tous les coauteurs ont révisé et commenté l'article. Les corrections et commentaires majeurs ont été effectués par le Dr. Savard.

**Journal :**

L'article II a été soumis au journal *Chemical Geology*.



## **Tree-ring $\delta^{15}\text{N}$ values to infer air quality changes at regional scale**

Annick Doucet<sup>a</sup>, Martine M. Savard<sup>b</sup>, Christian Bégin<sup>b</sup>, Anna Smirnoff<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement, 490 rue de la Couronne, Québec (QC), G1K 9A9, Canada

<sup>b</sup> Natural Resources Canada, Geological Survey of Canada, Québec Division, 490 rue de la Couronne, Québec (QC), G1K 9A9, Canada

Corresponding author :

Martine M. Savard

Natural Resources Canada, Geological Survey of Canada, Québec Division

Postal address: 490 rue de la Couronne, Québec (QC), G1K 9A9, Canada

Phone number: 418 654-2634

Fax number: 418 654-2615

E-mail: [msavard@nrcan.gc.ca](mailto:msavard@nrcan.gc.ca)

Emails of the other authors :

Annick Doucet : [annick\\_doucet@ete.inrs.ca](mailto:annick_doucet@ete.inrs.ca)

Christian Bégin : [Christian.Begin@RNCAN-NRCAN.gc.ca](mailto:Christian.Begin@RNCAN-NRCAN.gc.ca)

Anna Smirnoff : [Anna.Smirnoff@RNCAN-NRCAN.gc.ca](mailto:Anna.Smirnoff@RNCAN-NRCAN.gc.ca)

## ABSTRACT

In this study, tree-ring concentrations and stable isotope ratios of nitrogen in red spruce trees growing near Québec City (Canada) were used as records of environmental changes for the period between 1880-81 and 2007. On one hand, we confirm that the trend in nitrogen concentrations of red spruce trees is strongly influenced by the heartwood-sapwood transition zone. Such a physiologically-influenced pattern suggests that tree-ring nitrogen concentrations are not representative of soil or air nitrogen variations. On the other hand, the  $\delta^{15}\text{N}$  trends of the investigated trees were not influenced by the heartwood-sapwood boundary, meaning that these isotopic values can be representative of environmental conditions. The interannual variations of the  $\delta^{15}\text{N}$  values were correlated with the total annual precipitation and with the measured amounts of regional nitrogen oxide emissions for the 1990-2007 period. The long-term  $\delta^{15}\text{N}$  values show a decrease of 1.8‰ between 1956-57 and 2007 that closely match the Ca/Al trend of the same tree rings. We suggest that this long-term decrease could have been caused by the acidification of soil, the impact on microbiological processes in N-unsaturated soil and/or by a change to a dominant source of N emissions with low  $\delta^{15}\text{N}$  values. Indeed, the decrease of the post-1955 tree-ring  $\delta^{15}\text{N}$  values is statistically linked to the increasing number of registered cars in the Quebec Province, which produce N emissions characterized by low isotopic values. Importantly, we demonstrate that this clear isotopic pattern is matching that of other species (pine and beech trees) growing under different ecological conditions, at 260 km from our study site. Therefore, we suggest that nitrogen oxides emitted by car exhausts, themselves linked to the amount of transport-related N deposition at the provincial scale, have caused the observed trend and the acidification of soil. This investigation allows suggesting that the  $\delta^{15}\text{N}$  values of trees have the potential to reflect perturbations of the soil and air nitrogen dynamics caused by anthropogenic N emissions at a large scale.

**Key words:** tree ring; nitrogen isotopes; atmospheric pollution;  $\text{NO}_x$  emissions; *Picea rubens* Sarg.

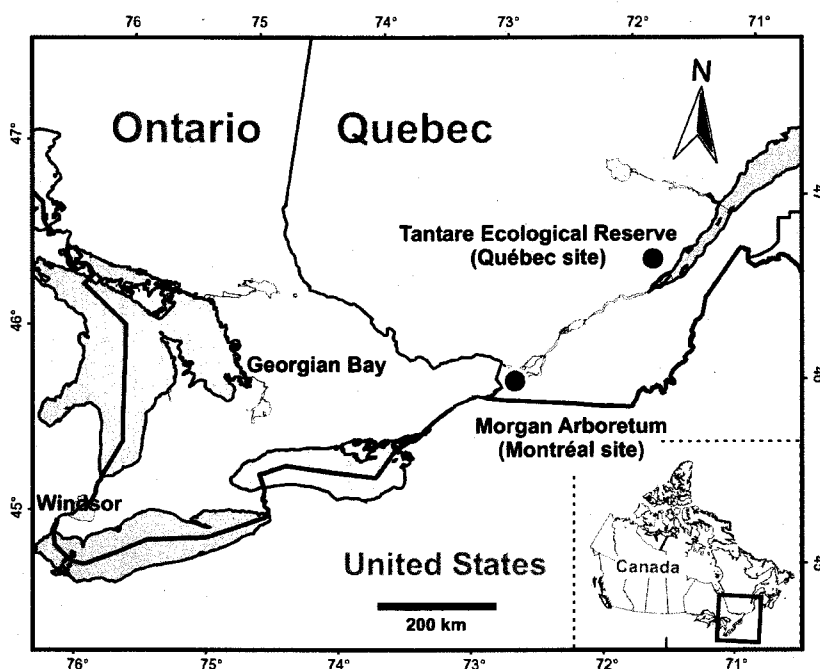
## 1. INTRODUCTION

Since the industrial revolution, human efforts to increase energy and food production have enhanced the release of anthropogenic emissions of atmospheric N-containing compounds (Galloway, 2005). Those emissions, mainly composed of ammonia ( $\text{NH}_3$ ) and nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ), are mostly produced by the combustion of fossil fuel from transportation, industry and food production. During the last decades, the anthropogenic emissions have exceeded the natural releases of N by lightning, geogenic soil processes and fires (Guenther et al., 2000). Through wet and dry deposition, the N-containing compounds have been deposited in the nearby area of the emission sources or have been wind transported over hundreds of kilometres (Holloway et al., 2003; Vet and Ro, 2008). Those N inputs can induce soil acidification, eutrophication of aquatic systems, N saturation of forest ecosystems and severe ground water pollution (Vitousek, 1994; Galloway et al., 2003). Direct measurements of atmospheric N emissions in North America are only available for the last 20 to 25 years so they cannot provide the adequate time perspective on the accumulation of N. In order to improve the understanding of human-induced perturbations of the N cycle, long-term reconstruction of the anthropogenic N-emission trends is necessary. As plant growth depends on the bioavailability of soil N, and anthropogenic deposition can alter the N cycle, can trees be used as records of changes in the N cycle? Can they help recognize long-term regional patterns of N deposition?

The N isotopic values ( $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  reported as  $\delta^{15}\text{N}$  values) of soils are mainly determined by the  $\delta^{15}\text{N}$  values of the N inputs and the isotopic fractionation occurring during microbial processes such as mineralization, nitrification and denitrification (Handley and Raven, 1992; Nadelhoffer and Fry, 1994). Those processes, which are influenced by environmental conditions such as precipitation and soil type, produce  $^{14}\text{N}$ -enriched nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) and leave behind  $^{15}\text{N}$ -enriched ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) which are mainly absorbed by tree roots (Hart and Classen, 1993). Trees can also retain up to 80% of total N locally deposited in their canopy and branches (Cape et al., 2001; Gaige et al., 2007; Sievering et al., 2007), which, in coniferous trees, may account for 15% of their annual N requirement for foliar and aboveground growth (Schulze, 2000; Tomaszewski et al., 2003).

The potential of stable isotopes of N in tree rings for reconstruction of historical N cycle modifications has been considered during the last 20 years, and it is still highly debated because N is described as a mobile element in tree stem (e.g., Cutter and Guyette, 1993). In spite of this mobility,  $^{15}\text{N}$ -labelling experiments have shown that high  $\delta^{15}\text{N}$  values have been registered in tree rings corresponding to the year before, during and after the tree fertilization, with highest  $\delta^{15}\text{N}$  values recorded during the year of fertilization (Elhani et al., 2003; Hart and Classen, 2003).

Also, it has been shown that  $\delta^{15}\text{N}$  values of tree rings can register variations of the N cycle following nitrate loss after clear-cutting (Bukata and Kyser, 2005) and subsequently to fertilization (Elhani et al., 2005). Some studies have demonstrated a potential relation between anthropogenic N sources and the modification of tree-ring  $\delta^{15}\text{N}$  values (Poulson et al., 1995; Choi et al., 2005; Guerrieri et al., 2009), which can fluctuate as function of distance from the N sources (Saurer et al., 2004; Elliott et al., 2007). Recently, Savard et al. (2009) have investigated the impact of diffuse atmospheric N emissions on tree-ring N isotopes and suggested that these values reflect both local climatic conditions and anthropogenic N deposition. They proposed that a post-1950 decreases of the  $\delta^{15}\text{N}$  values resulted from a progressive modification of soil N caused by  $\text{NO}_x$  emitted from cars.



**Figure 1.** Location of the Québec study site and the comparative site of Montréal (Savard et al., 2009).

To verify the assumption that tree-ring isotope trends can reflect changes in the N cycle of peri-urban regions, we document the long-term tree-ring N concentrations and  $\delta^{15}\text{N}$  ratios of red spruce trees (*Picea rubens* Sarg.) near Québec City (Fig. 1) and investigate the statistical relationship between the tree-ring geochemical series, the amount of regional N emissions and local climatic conditions. We then compare our 128-years long series in red spruce trees with results previously published for beech (*Fagus grandifolia* Ehrh.) and white pine (*Pinus strobus* L.) growing near Montréal (~ 260 km from the present investigation site; Fig. 1; Savard et al. 2009). The comparison allows us to verify if deciduous and coniferous trees can show coherent

tree-ring N concentration and  $\delta^{15}\text{N}$  regional patterns. This interspecies investigation for a large geographic area and over more than a century has the potential to increase our understanding of the relationship between trees and anthropogenic pollution, and assess if tree rings can record long-term N perturbations.

## **2. MATERIALS AND METHODS**

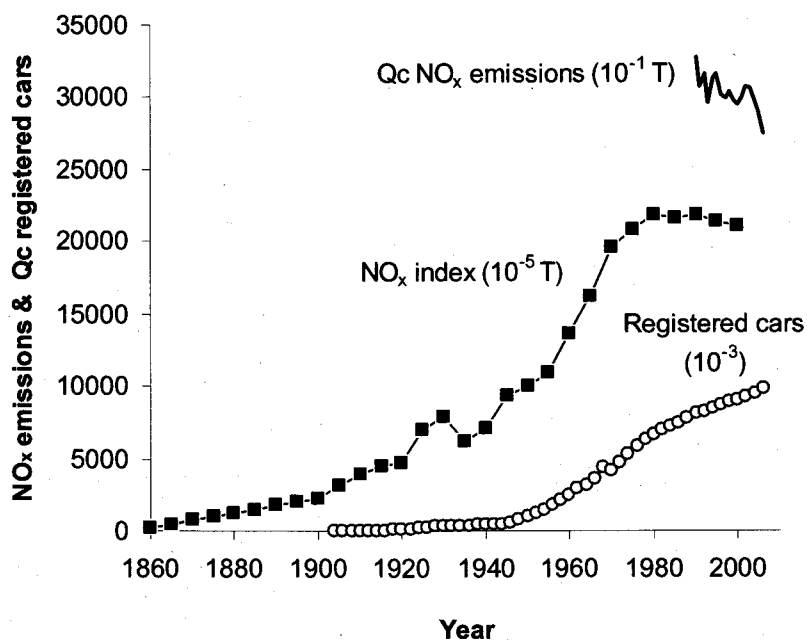
### **2.1. Study site**

Samples of red spruce trees were collected in the Tantare ecological reserve (47°04'N, 71°32'W; referred to as Québec site), a protected area of 1450 hectares located 40 km northwest of Québec City. Since there was no forest fire, local agriculture activities or forest clearing during the last 200 years, the main disturbances of the site were occasional tree-fall events due to strong winds (Payette et al., 1990). Data of the meteorological stations located within a perimeter of 40 km around the study site indicate that the Quebec peri-urban region received a mean total precipitation of 1124 mm and an average summer temperature (June to August) of 18°C for the 1880-2007 period. The red spruce trees are growing on flat areas of a steep slope (~40°) formed of podzol derived from till. The mean soil pH of three soil profiles is 3.8 in the organic horizon (F-H) and 4.5 in the mineral horizon (C). The selected trees for N-concentration and  $\delta^{15}\text{N}$  analyses are more than 230 years old. They show loss of the inferior part of their foliage, but they do not present any sign of physiological growth difficulties or infectious diseases, and dominate the surrounding trees.

### **2.2. Air quality at the study site**

In 2007, the main source of  $\text{NO}_x$  in the Quebec Province is transportation which represents about 74% of the total N emissions (MDDEP, 2011). In fact, the motor vehicle fleet of the Quebec Province has increased more than 10 fold between 1950 and 2007 (Fig. 2). The investigated region is located in the north-eastern part of the Windsor-Québec City Corridor, a highly populated and industrialized axis considered as one of the three most polluted zones in Canada (Reid et al., 1996). Additionally to local N emissions, this corridor receives quantities of wind-transported atmospheric pollutants from north-eastern United States (Ouellet and Jones, 1983; Commission for Environmental Cooperation, 1997). We then suspect that the soil of the Québec site will be affected by long-term diffuse  $\text{NO}_x$  deposition coming from a combination of the local and distant sources previously enumerated. Unfortunately, continuous measurements

of  $\text{NO}_x$  in the Quebec Province are available for only 18 years (1990-2007; Fig. 2). There are only two existing long-term series on N emissions that apply to our study site. The first is a reconstruction of 140 years (1860-2000) by Bélanger (2000) for eastern North America based on modeled  $\text{NO}_x$  emissions estimated by Husar (1994) and Galloway (1995). Bélanger presents a  $\text{NO}_x$  index (%) relative to maximum emissions, where the N emission rate increases gradually since 1860, starts to increase more rapidly in 1920 and slowly decreases after 1980-90 (Fig. 2). The post-1980 decreasing trend of  $\text{NO}_x$  emissions was mostly caused by the implementation of new federal regulations in Canada and United States, such as the progressive introduction of catalytic converters since 1975. At provincial scale, the second long-term series (1904-2006) with the potential to represent the main source of N emissions of the last decades is the number of registered cars in the Quebec province. As there is no available car emissions data in the Quebec Province, the number of registered vehicles can indirectly represent the amount of  $\text{NO}_x$  emitted by car exhausts.



**Figure 2.** Curves of atmospheric  $\text{NO}_x$  emissions of eastern North America (black squares) adapted from Galloway (1995) and Hussar (1994) by Bélanger (2000);  $\text{NO}_x$  emissions of the Quebec Province (bold line; MDDEP, 2011); and number of registered cars of the Quebec Province (open circles) provided by the Société de l'Assurance Automobile du Québec (2009).

## 2.3. Sample preparation and analyses

### 2.3.1. Sampling of trees and sample preparation

Thirty red spruce trees were chosen with care for tree-ring analysis. Two cores of 5 mm diameter were extracted at breast height (~1.4 m) from these trees for dendrochronological purpose. Those cores were prepared for ring-width measurements and cross-dating using standard dendrochronological methods. The COFECHA program was used to verify dating (Holmes, 1992). Among the trees used for the dendrochronological study, three of them were selected for N concentration and  $\delta^{15}\text{N}$  analyses. Samples for dendrogeochemical analyses were equally distributed around the stem and collected using a 5 or 12 mm diameter increment borer at ~1 m from the soil surface. Tree rings were manually separated using clean stainless blades for the period covering 1880-81 to 2006-07. Corresponding rings of the same tree were pooled together for geochemical analyses and subsequently ground with a Wiley mill at 40 mesh to produce homogenized wood subsamples. Pooled rings of each tree ( $n = 65$  for each tree; total  $n = 195$ ) were analyzed separately for the 1916-17 to 2006-07 period. Since the geochemical results of the trees for this period show a coherent trend, pooled rings of the three trees were analyzed together for the 1880-81 to 1914-15 period ( $n = 36$ ). These analyses result in a 2-years resolution series of 128 years (1880-81 to 2006-07) and a short annual resolution series of 18 years (1990-2007) to fit the available period of continuous  $\text{NO}_x$  measures of the Quebec Province.

### 2.3.2. Geochemical analyses and data treatment

Wood samples were pre-treated to remove mobile N forms and reduce potential variations that could be caused by their radial translocation (Sheppard and Thompson, 2000). This pre-treatment removed an average of 10% of the total weight of the wood sample (Doucet et al., 2011). The pre-treatment consists in placing filter bags with ground wood samples during 12 hours into a 1:1 mixture of benzene and methanol. Filter bags with wood samples are then placed into beakers filled with acetone, soaked for 1 hour into an ultrasonic bath, rinsed and boiled during 1 hour in demineralized water, to finally be dried at 60°C in an oven. Before being analyzed, soil samples were crushed and lyophilized. The analysis of pre-treated wood samples (12 mg) and soil horizons (2 to 75 mg) encapsulated in tin where combusted in an Elemental Analyzer (Carlo Erba, NC 2500) in Continuous Flow with an Isotope Ratio Mass Spectrometer (Fisons Prism III) at the Delta-Lab of Natural Resources Canada.

When calculating the concentrations of N in tree rings (expressed in percent (%)), the possible non-linearity effects associated with small peak heights was eliminated by using weight of standards that produced peak heights similar to those of the samples (same processes have been applied for the analysis of the  $\delta^{15}\text{N}$  values). A regression line was calculated based on two end points (Coconut from NIST, [N] = 0.12% and Apple leaves from Elemental Microanalysis, [N] = 2.25%). The equation was validated with the standard Olive Stone from Elemental Microanalysis ([N] = 0.17%). This approach resulted in reproducibility for determination of N-concentrations better than  $\pm 0.008\%$  ( $n = 25$ ). Prior to application of this non-traditional approach to our samples, the method was tested on our internal wood standard. Isotope ratios are expressed in per mil (‰) in the  $\delta$ -notation and the data is calibrated relative to international standards IAEA-N2 and USGS-25. The accuracy of the method ( $\pm 0.4\%$ ) was assessed using the international standard IAEA-N1 and the internal standard  $(\text{NH}_2)_4\text{SO}_4$ . One out of five samples was duplicated ( $n = 31$ ) and the average precisions were  $\pm 0.001\%$  and  $\pm 0.2\%$  for N concentrations and  $\delta^{15}\text{N}$  values, respectively.

The complete treatment of wood samples (150-300 mg) included the protocol for Ca and Al concentrations and involved a succession of digestion with nitric and hydrofluoric acid in polytetrafluoroethylene containers. To concentrate metals, wood samples were warmed on a hotplate until only few drops of solution were left in the container. Then, ultrapure water and nitric acid were added to the digested samples. The analysis of tree-ring Ca and Al concentrations was performed by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) at the INRS-ETE Geochemistry Laboratory. Blank solutions (ultrapure water) and internal standards (pine needles) were placed throughout each analyzed batch of samples to assess the quality of the analyses. The detection limits were 0.04 and 0.01 ppm and the precision was 0.9 and 6.8% for Ca and Al, respectively ( $n = 8$ ).

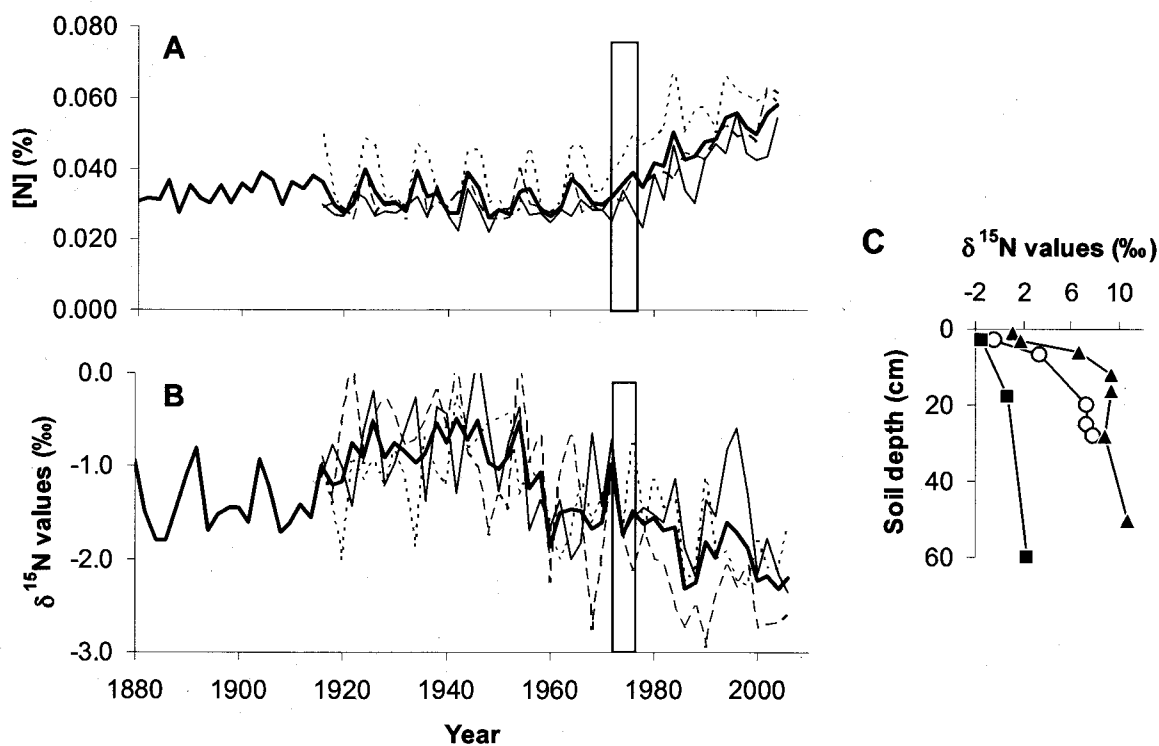
The expressed population signal (EPS), representing the short-term inter-tree correlation of results, was calculated for 1916-17 to 2006-07 tree-ring segments (Wigley et al., 1984). The nitrogen concentration and isotope series of the site are obtained by averaging the values for each ring-pair from the three individual trees. In this study, the Gleichlaufigkeit parallel agreement (GLK) is used to measure the similitude of the year-to-year variations between climatic parameters, air pollution data and geochemical series (Kaennel and Schweingruber, 1995), whereas the Pearson correlation coefficient ( $r$ ) is used to measure the long-term agreement between the studied series.



### 3. RESULTS

#### 3.1. Nitrogen concentrations in tree rings

The N concentrations show an almost perfect correlation between the three studied trees of the Québec site with an EPS of 0.98. In the heartwood (1880-81 to 1972-73), nitrogen concentrations of the investigated specimens show a flat trend with an average value of 0.030% and a maximum concentration of 0.040% (Fig. 3A). The tree-ring N concentrations for this period show cycles of about ten years with mean variation of 0.003%. By contrast, the trend of N concentrations in the sapwood (1974-75 to 2004-05) harbours a rapid increase of 0.022% with a mean value of 0.047% and a mean variation of 0.006%. The highest concentration (0.058%) of the sapwood section appears in 2004-05.

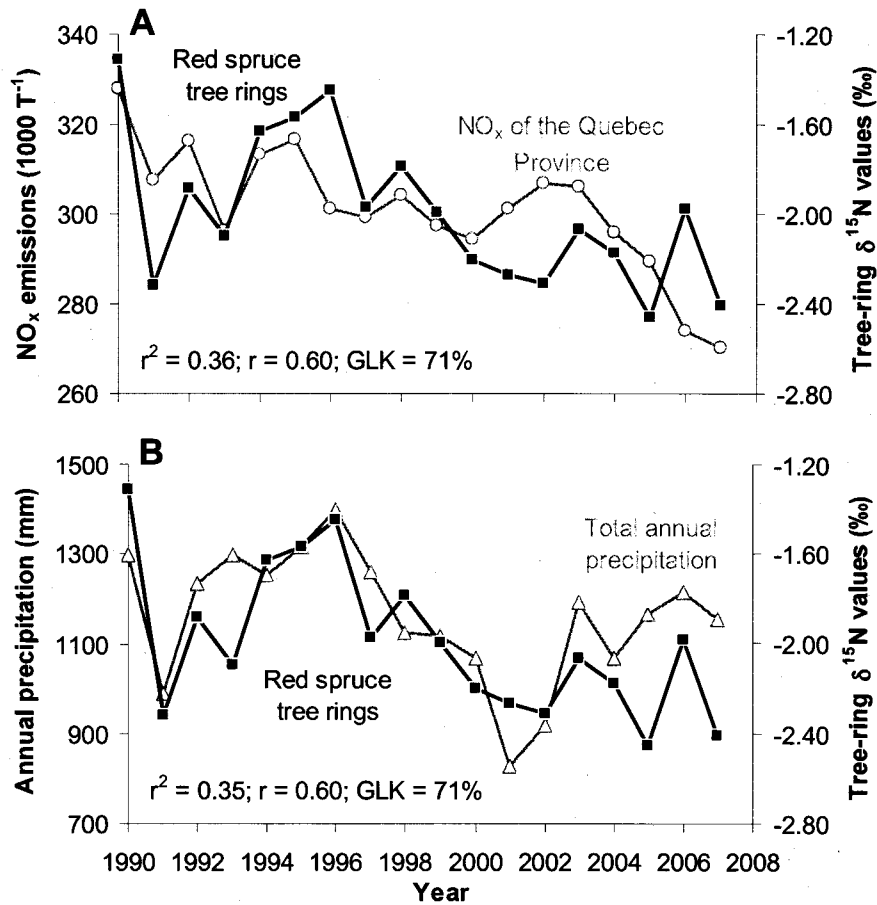


**Figure 3.** Nitrogen concentrations (A) and nitrogen isotope ratios of the three studied red spruce trees (B) and the soil profiles (C) at the Québec site; bold line represents the average (1916-17 to 2006-07) and pool values (1880-81 to 1914-15), the dash and fine black lines are the values of each of the three studied trees, and rectangles indicate the heartwood-sapwood boundary.

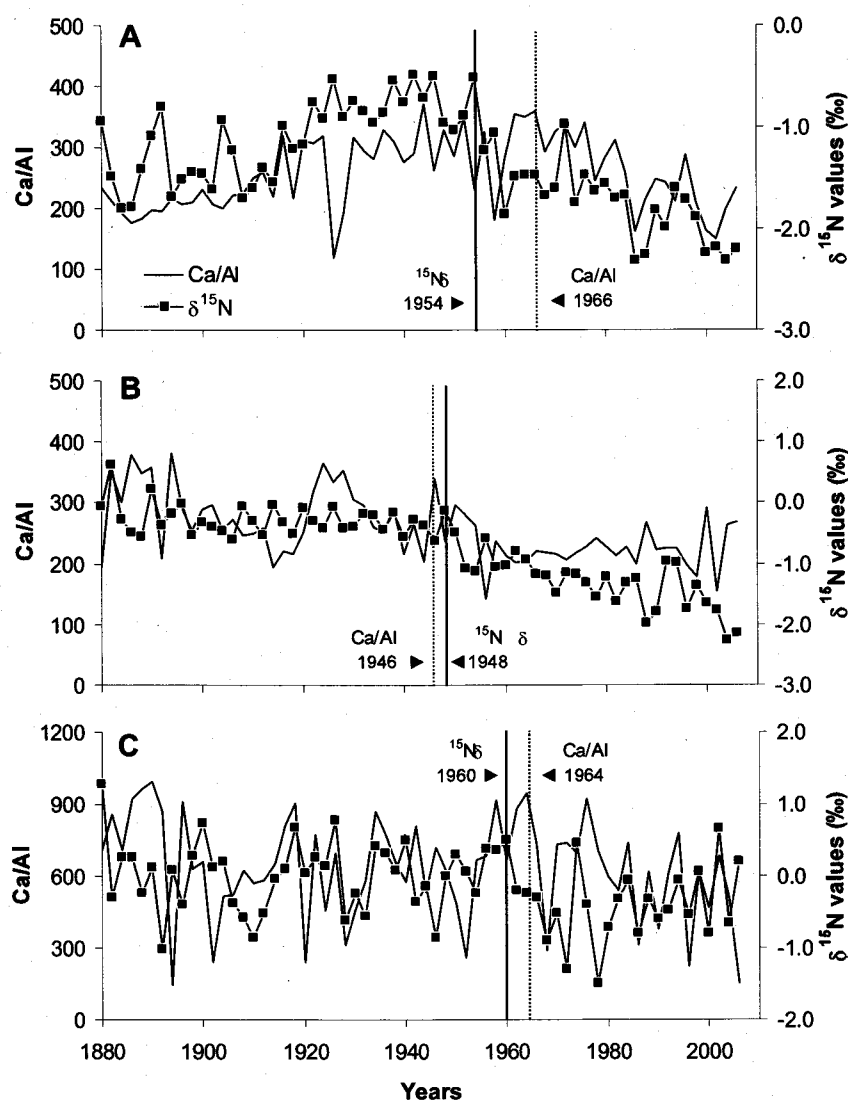
### 3.2. Nitrogen isotope ratios in tree rings and soil horizons, and tree-ring Ca/Al ratios

The  $\delta^{15}\text{N}$  values show an EPS of 0.66 and a good average long-term correlation between individual trees with a mean  $r$  of 0.45 ( $P < 0.01$ ;  $n = 46$ ; Fig. 3B). The mean nitrogen isotopic series shows average short-term variations of 0.4‰. These oscillations are superimposed on a slowly increasing trend from 1880-81 to 1922-23 (0.3‰), followed by a flat trend until 1954-55 and a gradual decrease of 1.8‰ until 2007 (from -0.5‰ in 1954-55 to -2.32‰ in 2004-05). The average Québec tree-ring  $\delta^{15}\text{N}$  values show a strong negative long-term relationship ( $r = -0.80$ ;  $P < 0.001$ ;  $n = 52$ ) with the number of registered cars of the Quebec Province from 1904-05 to 2006-07. For the same period, the statistical correlation between the  $\delta^{15}\text{N}$  series and N emissions of eastern North America is also significant but weaker, with a negative  $r$  of -0.66 ( $P < 0.001$ ;  $n = 52$ ). When comparing the  $\delta^{15}\text{N}$  values of the Québec area with the  $\text{NO}_x$  emissions of the Quebec Province for the 1990-2007 period, we observe a long-term significant  $r$  of 0.60 ( $P < 0.01$ ;  $n = 18$ ) and a year-to-year correlation of 71% ( $P < 0.05$ ;  $n = 18$ ) (Fig. 4A). For the same period, we observe an interannual correlation between total annual precipitation and the N isotopic values of trees (GLK = 71%;  $P < 0.05$ ;  $n = 18$ ) (Fig. 4B). The long-term tree-ring Ca/Al ratios follow similar trends than the  $\delta^{15}\text{N}$  values of red spruce trees. The Ca/Al ratios increase from ~130 between 1880-81 and 1966-67, and then diminish from ~200 from 1968-69 to 2006-07 (Fig. 5A).

The  $\delta^{15}\text{N}$  values were studied along three soil profiles at the Québec site. Two profiles were located along the slope, in the surrounding area of the investigated trees, and a third one was investigated down slope, where a well developed soil was present (Fig. 3C). The soil  $\delta^{15}\text{N}$  values of the study site follow a typical pattern in which the isotopic values of the organic matter are enriched (2.0‰) comparatively to the isotopic values of fresh litter (-0.3‰) and tree rings (mean of -0.6‰ for the last ten years), and become enriched with soil depth (Mariotti et al., 1980; Ledgard et al., 1984; Gebauer and Schulze, 1991; Nadelhoffer and Fry, 1994; Pardo et al., 2002).



**Figure 4.** Comparison of the mean  $\delta^{15}\text{N}$  series of the red spruce trees of the Québec site at one-year resolution (black squares) with (A)  $\text{NO}_x$  emissions of the Québec Province (open circles) and (B) total annual precipitation (January to December; open triangles) for the period between 1990 and 2007.



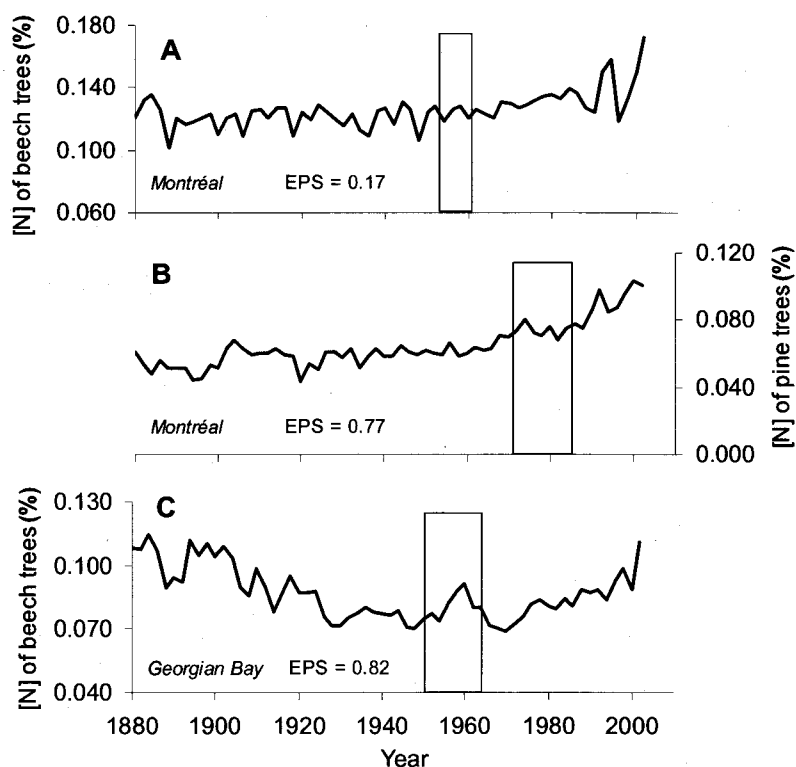
**Figure 5.** Comparison between the tree-ring Ca/Al ratios and the  $\delta^{15}\text{N}$  values of (A) the red spruce trees of the Québec site, (B) the beech trees of Montréal, and (C) the beech of the Georgian Bay. The vertical lines indicate the beginning of the decreasing tree-ring patterns.

## 4. DISCUSSION

### 4.1. Physiological influence on the tree-ring nitrogen concentration series

The mobility of nitrogen in plants is an important recycling mechanism to sustain the required N concentration for their growth (e.g.: Merrill and Cowling, 1966; Lim and Cousens, 1986; Salifu and Timmer, 2003). According to Okada et al. (1993), there are three common

distribution patterns of elements reflecting internal physiologically processes in the stem of trees: i) a decrease of element concentrations toward the bark through the heartwood-sapwood boundary; ii) an outward increase of element concentrations from the heartwood-sapwood boundary; and iii) a peak of element concentrations at the heartwood-sapwood boundary. In our studied trees, the N concentrations abruptly increase at the heartwood-sapwood boundary and exceed those of the heartwood (Fig. 3A). As previously stated, this pattern reflects tree physiology influence rather than environmental conditions. The fact that the pre-treatment of wood with organic solvents did not eliminate the influence of radial N mobility at the heartwood-sapwood boundary has been previously discussed in Doucet et al. (2011) and, for other tree species, in Hietz et al. (2010). In addition, the statistical analysis of the red spruce N concentration values in the heartwood part alone revealed no link with available N deposition data. The observed strong influence of the heartwood-sapwood boundary on N concentrations in the pre-treated wood implies that some mobile N remains in the stem of red spruce trees. We therefore conclude that nitrogen concentrations obtained with the applied pre-treatment on red spruce trees, particularly in the sapwood, cannot be used as an environmental indicator.



**Figure 6.** Average nitrogen concentrations series of (A) beech and (B) pine trees of Montréal, and (C) beech trees of the Georgian Bay (Ontario) from Savard et al. (2009; data not published); rectangles indicate the heartwood-sapwood boundary cover by the three investigate trees of each stands.

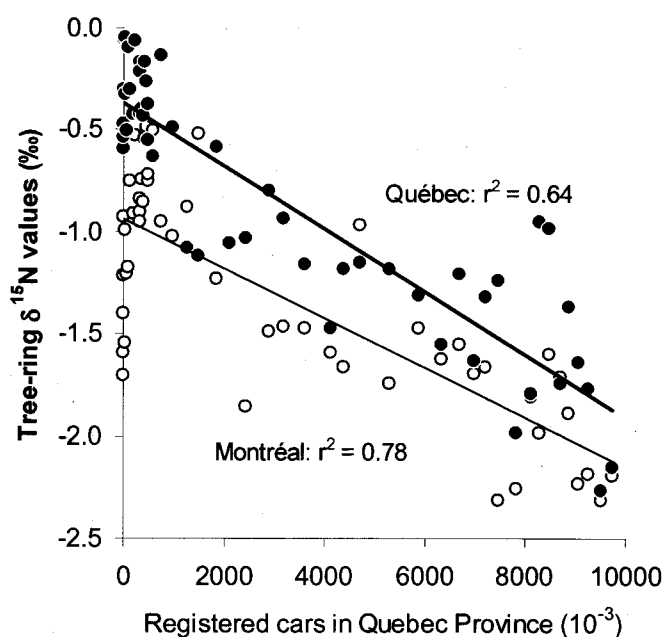
The strong influence of the heartwood-sapwood boundary on N concentrations has been observed in other eastern North American species such as beech and pine trees (Savard et al., 2009; Fig. 6). Similar influence has been reported in red and white oaks (*Quercus rubra* and *Quercus alba* respectively) in Ontario (Bukata and Kyser, 2005) and in eastern hemlock (*Tsuga canadensis*) in New Hampshire (Poulson et al., 1995). Merrill and Cowling (1966) have associated the disparity of nitrogen concentrations in heartwood and sapwood to the difference of their physiological and biological functions such as the reuse of nitrogen of parenchyma cells after their death in the sapwood section. On the basis of such considerations and on the results we have obtained with the methodology applied, we recommend not to use tree-ring nitrogen concentrations of red spruce, beech and pine trees for environmental and climatic studies.

#### 4.2. Tree-ring $\delta^{15}\text{N}$ series in the Québec site – a record of anthropogenic effects

The maximum enrichment (1.4‰) of the  $\delta^{15}\text{N}$  values between 1880-81 and 1926-27 and the following flat trend until 1954-55 (Fig. 3B) could be caused by the preferential use of  $^{14}\text{N}$  during microbial processes ( $\text{NO}_3^-$  production) that leaves behind  $^{15}\text{N}$ -enriched substrates ( $\text{NH}_4^+$ ) accumulating over time (Peterson and Fry, 1987; Nadelhoffer and Fry, 1994; Billings and Richter, 2006). Those relatively high tree-ring  $\delta^{15}\text{N}$  values could also result from the intense production and consumption of coal in North America (e.g.: Hibbard Jr, 1987; Bronskowski et al., 2007) because N emissions of coal-fired boilers are characterized by positive  $\delta^{15}\text{N}$  values of +4.8 to +13‰ (Heaton, 1990; Kiga et al., 2000; Xiao and Liu, 2002; Kendall et al., 2007). It has been shown that 50% of the deposition of pollutants in the Quebec region can come from coal combustion of Eastern and Midwest regions of the United States that are wind-transported over the north-eastern Canada (Blais et al., 1996; Gallon et al., 2005). We therefore propose that the pre-1955 positive  $\delta^{15}\text{N}$  values of red spruce trees could have been induced by a combination of soil processes and deposition of airborne N compounds emitted by coal combustion.

This period of high tree-ring  $\delta^{15}\text{N}$  values is followed by a post-1955 decreasing trend. As no long-term modification of climatic and land use conditions has been recorded during the studied period, we propose that these processes could not be responsible for a rupture in the long-term  $\delta^{15}\text{N}$  trend of red spruce trees. Again, we suggest that the tree-ring  $\delta^{15}\text{N}$  trend could be related to changes in the  $\delta^{15}\text{N}$  values of the main N pollutants or in the soil N processes. One of the most probable explanations is the long-term deposition of N with  $\delta^{15}\text{N}$  values lower than the ratios of the previously dominating N source. Some studies have proposed that a continuous rate of N deposition modifies the  $\delta^{15}\text{N}$  values of bioavailable N in soil toward the values of the

pollutants (Högberg, 1990; Högberg and Johannisson, 1993). In addition, it is now known that some atmospheric N could be directly absorbed by stomata and cuticles of leaves (Gebauer et al., 1994; Ammann et al. 1999; Tomaszewski et al. 2003; Cape et al., 2001; Sievering et al., 2007; Guerrieri et al., 2011; Kuang et al., 2011). The N compounds absorbed by leaves and roots are metabolized and used by the tree to enhance growth and potentially influence the  $\delta^{15}\text{N}$  values of tree rings toward the values of the pollutants (Gebauer et al., 1994; Savard et al., 2009; Sparks, 2009; Guerrieri et al., 2011; Kuang et al., 2011). In the Quebec Province, the principal source of N emissions of the last decades is hydrocarbon combustion by the increasing number of cars (MDDEP, 2011). Previous studies have characterized the  $\delta^{15}\text{N}$  values of N emissions from car exhausts (-13 to +3.7‰) as more negative than the  $\delta^{15}\text{N}$  values of natural soil (+1 to +9‰) (Moore, 1977; Heaton, 1990; Kiga et al., 2000; Högberg et al., 2006; Kendall et al., 2007). Consequently, as  $\text{NO}_x$  from car exhausts are the dominating source of atmospheric N in the Quebec Province, the related low  $\delta^{15}\text{N}$  values absorbed by leaves and roots of trees should generate a gradual decrease of the tree-ring  $\delta^{15}\text{N}$  values through time. Our statistical analysis demonstrates that isotopic N values of trees in the Québec site are highly correlated with the increasing number of cars in the Province ( $r^2 = 0.64$ ; Fig. 7).



**Figure 7.** Comparison of the mean  $\delta^{15}\text{N}$  series of red spruce of the Québec site (open circles) and beech and pine trees of the Montréal site (black circle; Savard et al., 2009) with the number of registered cars of the Quebec Province.

The post-1955 trend of the  $\delta^{15}\text{N}$  values at the Québec site has occurred simultaneously to soil acidification. In trees, the Ca/Al ratios depend on the availability of Ca and Al in soil, which is highly linked to the soil pH. When the soil becomes acidified, leaching of basic cations (e.g.  $\text{Ca}^{2+}$ ) and the solubilization of acidic cations (e.g.  $\text{Al}^{3+}$ ) increases, and indirectly causes a decrease of the Ca/Al ratios in trees (Ulrich, 1983; Schulze, 1989). The long-term acidification of soil at the study site likely results from the accumulation of anthropogenic  $\text{SO}_x$  and  $\text{NO}_x$ , over long periods of time (Ulrich, 1983; Matzner and Murach, 1995). The similarity between the long-term tree-ring  $\delta^{15}\text{N}$  and Ca/Al values suggests that the gradual acidification of soil may have contributed to the decrease of the  $\delta^{15}\text{N}$  values in the tree-ring (Fig. 5A). This hypothesis is supported by the observation that nitrification can be important in acid soils (Stark and Hart, 1997; Moore and Houle, 2009), and that the high rate of microbial assimilation of nitrate in acid soils can minimize the leaching of nitrate (Stark and Hart, 1997) and cause a decrease of the  $\delta^{15}\text{N}$  values in tree rings. In addition, Hobbie and Colpaert (2003) and Högberg et al. (2011) have observed that mycorrhizas can transfer  $^{15}\text{N}$ -depleted N to their host trees when deposition of N impacts N limited environments such as our investigated site. Despite the reduction of  $\text{NO}_x$  emissions over the past two decades (Fig. 2), the tree-ring  $\delta^{15}\text{N}$  values of the Québec site continue to decline perhaps because the  $\text{NO}_x$  emitted by car exhausts remain the principal source of N in air and/or that soil chemistry has not returned to background conditions..

Additionally to the two mentioned processes possibly causing the long-term decline of the tree-ring  $\delta^{15}\text{N}$  trend, we observe that the short-term (interannual)  $\delta^{15}\text{N}$  variations positively correlate with the measured  $\text{NO}_x$  emissions for the Quebec Province between 1990 and 2007 (GLK = 71%;  $P < 0.05$ ;  $n = 18$ ) (Fig. 4A). Some independent studies may help understand parts of this short-term link. Cape et al. (2001; 2010), and Chiwa et al. (2004) have shown that under high  $\text{NO}_x$  emissions, the tree canopy retains less nitrate ions (higher  $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$  ratios causing higher  $\delta^{15}\text{N}$  values) than under the combination of equal emissions of  $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_x$  (lower  $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$  ratios causing lower  $\delta^{15}\text{N}$  values). Between 1990 and 2007, the  $\text{NO}_x$  emissions have decreased by 18% in the Quebec Province while the  $\text{SO}_2$  emissions have decrease by 55%, so that  $\text{NO}_x$  dominate as air pollutant since 2001 (MDDEP, 2011). Consequently, the short-term-increase in  $\delta^{15}\text{N}$  values during the 1990-2007 interval in the Quebec Province can be positively related with the  $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$  ratios absorbed in trees. For the same period, the interannual tree-ring  $\delta^{15}\text{N}$  values also correlate with the total annual precipitation (January to December; GLK = 71%;  $P < 0.05$ ;  $n = 18$ ; Fig. 4B). The positive correlation between tree-ring  $\delta^{15}\text{N}$  values and precipitation is explained by the fact that precipitation can leach nitrate in soil, which is more mobile in water than ammonium (Kendall and Aravena, 2000; Jussy et al., 2004). Leaching of

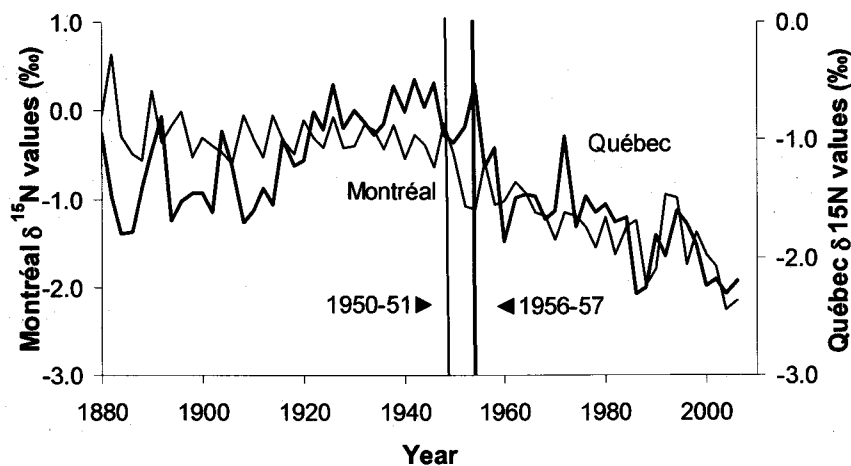


nitrate can result in a higher  $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$  ratio in soil, which indirectly modifies the  $\delta^{15}\text{N}$  values in trees. In the light of these facts, we propose that the long-term decreasing  $\delta^{15}\text{N}$  trend in the Québec site is caused by a possible overall isotopic decrease due to absorption of N coming from  $\text{NO}_x$  mainly emitted by cars and/or soil acidification. The short-term  $\delta^{15}\text{N}$  variations may be linked to changes in soil  $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$  ratios due to retention by tree canopy and/or to variations in amounts of precipitation. All the invoked long-term and short-term processes may have simultaneously played a role in the observed final trends.

#### 4.3. Anthropogenic perturbations of the N cycle – A regional picture

The  $\delta^{15}\text{N}$  series of the red spruce trees of the Québec site has been compared to the average isotopic series of beech and pine trees of Montréal (Savard et al., 2009) to draw a regional picture of the N cycle. We consider that the  $\delta^{15}\text{N}$  series of the Montréal trees can be used to infer the main air N pollution sources because their heartwood-sapwood boundaries do not match their N concentrations series. The post-assimilation physiological influence of stem processes on the long-term  $\delta^{15}\text{N}$  trends was completely rejected because the  $\delta^{15}\text{N}$  values of the Québec red spruce trees follow closely the average  $\delta^{15}\text{N}$  isotopic series of beech and pine trees of Montréal ( $r = 0.59$ ;  $P < 0.001$ ;  $n = 64$ ; Fig. 8) even if the biochemical behaviour in their stems and their respective heartwood-sapwood boundaries are different. In addition, analogous  $\delta^{15}\text{N}$  patterns exist despite the distance between the two studied locations (~260 km) and the potential influences of numerous parameters on tree-ring  $\delta^{15}\text{N}$  values such as tree species, life stage, climatic conditions, moisture regime, mycorrhizal activities, soil types and rate of soil processes (Högberg, 1997; Gessler et al., 1998; Jussy et al., 2004). The above observations strongly suggest that the regional  $\delta^{15}\text{N}$  trends were caused by other factors than physiological and ecological processes. As it was observed at the Québec site, the long-term  $\delta^{15}\text{N}$  patterns of the Montréal beech trees are similar to its Ca/Al series (Fig. 5B). This observation is an additional support to the assumption that the acidification of soil could happen simultaneously to decreasing  $\delta^{15}\text{N}$  values in trees. Unfortunately, we could not verify the correlation between the pine-ring  $\delta^{15}\text{N}$  values and their relative Ca/Al concentrations because the Al concentrations were mobile in the Mtl pine trees. Moreover, the strong correlation between the average  $\delta^{15}\text{N}$  series of the Montréal sites and the number of registered cars of the Quebec Province suggests that the post-1955 decreasing  $\delta^{15}\text{N}$  trends of Montréal may have been caused by the accumulation of N emitted by cars with relatively low  $\delta^{15}\text{N}$  values ( $r = -0.83$ ,  $P < 0.001$ ;  $n = 52$ ) (Fig. 7). When comparing the  $\delta^{15}\text{N}$  series of the Québec and Montréal sites, there is a visible lag of 6 years

between the start of the decreasing  $\delta^{15}\text{N}$  trend of trees in Quebec City (1956-57) comparatively to those in Montréal (1950-51). We assume that this delay is related to the bigger car fleet of Montréal compared to Québec City one, and to the fact that the Montréal trees are closer to highways (~1 km) than the Québec ones (15 km). Unfortunately, the interannual link between the  $\delta^{15}\text{N}$  values of the Montréal trees and the amount of  $\text{NO}_x$  emitted by regional sources during the 1990-2007 period could not be assessed because only a limited number of tree-ring  $\delta^{15}\text{N}$  values (2-years resolution) was available for the statistical treatment. Overall, our observations confirm the preceding suggestion that the long-term decrease of the  $\delta^{15}\text{N}$  values was related to accumulation of N with low  $\delta^{15}\text{N}$  values ( $\text{NO}_x$  emitted from cars) and possibly soil acidification, and allow us to extend the interpretation at the regional scale.



**Figure 8.** Comparison of the mean  $\delta^{15}\text{N}$  series of red spruce trees of the Québec site (bold line) and beech and pine trees of the Montréal site (thin line; Savard et al. 2009). Vertical lines indicate the starting point of the decreasing trend for the Québec (1956; bold line) and Montréal (1950; thin line) sites.

The comparison of the  $\delta^{15}\text{N}$  values of the Québec and Montréal trees with the  $\delta^{15}\text{N}$  values of beech trees growing in Georgian Bay (south-east Ontario; Fig. 1) also reveals similar long-term patterns. The decline of the  $\delta^{15}\text{N}$  values of the Georgian Bay beech trees in 1952-53 (Savard et al., 2009) suggests a wide regional distribution of the anthropogenic impacts. In contrast to the  $\delta^{15}\text{N}$  trend of the studied trees of the Québec Province, the decline of the isotopic values of the Ontarian beech trees is interrupted by a post-1971 increasing trend not coinciding with their heartwood-sapwood boundary. The fact that a second beech stand located in another province presents a similar pre-1971 and a different post-1971 trend not synchronized with their

heartwood-sapwood boundary are additional arguments supporting that the isotopic trends in beech rings are not physiologically induced. The increase of the beech-ring  $\delta^{15}\text{N}$  values since 1971 could have been caused by a change in the mycorrhizal activity following the N-saturation of soils. The mycorrhizas in N unlimited environment transfer to the trees N enriched in  $^{15}\text{N}$  from soils which have undergone a significant loss of nitrate by leaching and denitrification (Hobbie and Colpaert, 2003; Högberg et al., 2011).

Similar declining  $\delta^{15}\text{N}$  trends have been observed since the early 1960s for eastern hemlocks trees in north-eastern United States (Poulson et al., 1995) and since 1945 for red and white oak trees in western and eastern Ontario (Bukata and Kyser, 2007), and linked to the increasing anthropogenic N emissions of the last decades. Those consistent trends strongly support the interpretation that long-term tree-ring  $\delta^{15}\text{N}$  values reflect modifications of environmental conditions at a regional scale. Once again, but for the beech trees of the Georgian Bay, the observed decreasing  $\delta^{15}\text{N}$  trend of the last decades follows closely the Ca/Al series of same trees (Fig. 5C). The high interannual variations of the  $\delta^{15}\text{N}$  and Ca/Al ratios of the Georgian Bay beech-rings, suggest that the short-term  $\delta^{15}\text{N}$  values in those trees are closely related to N soil processes.

## 5. CONCLUSIONS

This investigation shows that pre-treatment of wood did not get rid of the increasing concentration trends caused by the mobility of nitrogen in the sapwood of the red spruce trees of the investigated Québec site, or in the pine and beech trees of Montréal and beech trees of the Georgian Bay (Savard et al., 2009). Consequently, nitrogen concentrations in the stem of the studied tree species (particularly in the sapwood section) may not be a reliable indicator of anthropogenic perturbations of the N cycle. The tree-ring  $\delta^{15}\text{N}$  series of the red spruce of Québec City, the pine and beech trees of Montréal and the beech trees of the Georgian Bay do not show any sign of the heartwood-sapwood influence. Consequently, we support the previous proposition that radial mobility of N concentrations does not generate significant N isotopic changes.

The complexity of the soil N cycle and its interaction with trees, the modification of edaphic conditions and the proportion of different forms of N absorbed by trees (nitrate and ammonium) that may vary over time make difficult the interpretation of the tree-ring  $\delta^{15}\text{N}$  values. Nevertheless, this study succeeds in demonstrating interannual statistical and cause-and-effect links between the red spruce  $\delta^{15}\text{N}$  values of the Québec site and the amounts of local nitrogen

emissions and climatic conditions. In addition, based on our comparison of the post-1955 long-term trends and statistical results in the Québec and Montréal sites, we propose that the tree-ring  $\delta^{15}\text{N}$  patterns in the Quebec Province are linked to common processes such as the cumulative deposition of car  $\text{NO}_x$  emissions and microbial assimilation of N in N-limited and non-limited environment. The similar N isotopic patterns for various tree species growing in sites with distinct ecological conditions suggest that anthropogenic N emissions and soil conditions have a strong influence on the long-term tree-ring  $\delta^{15}\text{N}$  values. We therefore propose that the tree-ring  $\delta^{15}\text{N}$  values may serve as indicators of N accumulation and long-term anthropogenic perturbations of the N cycle over broad regions. For future work, the characterization of the N isotope ratios of the different N sources in North America seems essential to help understanding the impact of atmospheric pollution on trees.

## ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to thank Joëlle Marion of INRS-ETE for her support in this project. We are also grateful to Andrée Giroux and Vicky Leblond of the ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs (MDDEP) for logistical support and for providing data on N emissions for the Quebec Province, and to Alain Auger of the Société de l'Assurance Automobile du Québec for the data on registered cars of the Quebec Province. This project has been supported by the Environment & Health Program and the Environmental Geoscience Program of Natural Resources Canada, and by the Natural sciences and engineering research council of Canada (NSERC). The production of this manuscript benefitted from a constructive pre-submission review by Dr. Antoine Nicault. ESS contribution number : 13982.

## REFERENCES

- Ammann, M., Siegwolf, R., Pichlmayer, F., Suter, M., Saurer, M. and Brunold, C., 1999. Estimating the uptake of traffic-derived  $\text{NO}_2$  from  $^{15}\text{N}$  abundance in Norway spruce needles. *Oecologia*, 118(2): 124-131.
- Bélanger, N., 2000. Investigating the long-term influence of atmospheric acid deposition and forest disturbance on soil chemistry and cation nutrient supplies in forested ecosystem of southern Québec, McGill University, Montreal, 164 pp.

- Billings, S.A. and Richter, D.D., 2006. Changes in stable isotopic signatures of soil nitrogen and carbon during 40 years of forest development. *Oecologia*, 148(2): 325-333.
- Blais, J.M., 1996. Using isotopic tracers in lake sediments to assess atmospheric transport of lead in Eastern Canada. *Water, Air, and Soil Pollution*, 92(3-4): 329-342.
- Bronskowski, R.F., Freme, F. and Watson, W.D., 2007. Coal Production in the U.S. *Encyclopedia of Energy Engineering and Technology*. Taylor & Francis books, New York. 1393.
- Bukata, A.R. and Kyser, T.K., 2005. Response of the nitrogen isotopic composition of tree-rings following tree-clearing and land-use change. *Environmental Science and Technology*, 39(20): 7777-7783.
- Bukata, A.R. and Kyser, T.K., 2007. Carbon and nitrogen isotope variations in tree-rings as records of perturbations in regional carbon and nitrogen cycles. *Environmental Science and Technology*, 41(4): 1331-1338.
- Cape, J.N., Dunster, A., Crossley, A., Sheppard, L.J. and Harvey, F.J., 2001. Throughfall, chemistry in a Sitka spruce plantation in response to six different simulated polluted mist treatments. *Water Air and Soil Pollution*, 130(1-4): 619-624.
- Cape, J.N., Sheppard, L.J., Crossley, A., van Dijk, N. and Y.S., T., 2010. Experimental field estimation of organic nitrogen formation in tree canopies. *Environmental Pollution*, 158: 2926-2933.
- Chiwa, M., Crossley, A., Sheppard, L.J., Sakugawa, H. and Cape, J.N., 2004. Throughfall chemistry and canopy interactions in a Sitka spruce plantation sprayed with six different simulated polluted mist treatments. *Environmental Pollution*, 127(1): 57-64.
- Choi, W.-J., Lee, S.-M., Chang, S.X. and Ro, H.-M., 2005. Variations of  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  in *Pinus densiflora* tree-rings and their relationship to environmental changes in Eastern Korea. *Water, Air, and Soil Pollution*, 164(1-4): 173-187.
- Commission for Environmental Cooperation, 1997. *Continental Pollutant Pathways: An Agenda for Cooperation to Address Long Range Transport of Air Pollution in North America*, Commission for Environmental Cooperation, Canada.
- Cutter, B.E. and Guyette, R.P., 1993. Anatomical, chemical, and ecological factors affecting tree species choice in dendrochemistry studies. *Journal of Environmental Quality*, 22(3): 611-619.
- Doucet, A., Savard, M.M., Bégin, C. and Smirnoff, A., 2011. Is wood pre-treatment essential for tree-ring nitrogen concentration and isotope analysis? *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 25(4): 469–475.

- Elhani, S., Lema, B.F., Zeller, B., Br chet, C., Guehl, J.M. and Dupouey, J.L., 2003. Inter-annual mobility of nitrogen between beech rings: A labelling experiment. *Annals of Forest Science*, 60(6): 503-508.
- Elhani, S., Guehl, J.-M., Nys, C., Picard, J.-F. and Dupouey, J.-L., 2005. Impact of fertilization on tree-ring  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  in beech stands: a retrospective analysis. *Tree Physiology*, 25(11): 1437-1446.
- Elliott, E.M., Kendall, C., Wankel, S.D., Burns, D.A., Boyer, E.W., Harlin, K., Bain, D.J. and Butler, T.J., 2007. Nitrogen isotopes as indicators of  $\text{NO}_x$  source contributions to atmospheric nitrate deposition across the midwestern and northeastern United States. *Environmental Science and Technology*, 41(22): 7661-7667.
- Gaige, E., Dail, D.B., Hollinger, D.Y., Davidson, E.A., Fernandez, I.J., Sievering, H., White, A. and Halteman, W., 2007. Changes in Canopy Processes Following Whole-Forest Canopy Nitrogen Fertilization of a Mature Spruce-Hemlock Forest. *Ecosystems*, 10(7): 1133-1147.
- Gallon, C., Tessier, A., Gobeil, C. and Beaudin, L., 2005. Sources and chronology of atmospheric lead deposition to a Canadian Shield lake: Inferences from Pb isotopes and PAH profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(13): 3199-3210.
- Galloway, J.N., 1995. Acid deposition: Perspectives in time and space. *Water, Air, and Soil Pollution*, 85(1): 15-24.
- Galloway, J.N., 2005. The global nitrogen cycle: past, present and future. *Science in China. Series C, Life sciences / Chinese Academy of Sciences.*, 48 Spec No: 669-677.
- Galloway, J.N., Aber, J.D., Erisman, J.W., Seitzinger, S.P., Howarth, R.W., Cowling, E.B. and Cosby, B.J., 2003. The nitrogen cascade. *BioScience*, 53(4): 341-356.
- Gessler, A., Schneider, S., Von Sengbusch, D., Weber, P., Hanemann, U., Huber, C., Rothe, A., Kreuzer, K. and Rennenberg, H., 1998. Field and laboratory experiments on net uptake of nitrate and ammonium the roots of spruce (*Picea abies*) and beech (*Fagus sylvatica*) trees. *New Phytologist*, 138(2): 275-285.
- Gebauer G. and Schulze E.-D. 1991. Carbon and nitrogen isotope ratios in different compartments of a healthy and a declining *Picea abies* forest in the Fichtelgebirge, NE Bavaria. *Oecologia* 87(2), 198-207.
- Gebauer, G., Giesemann, A., Schulze, E.D. and Jager, H.J., 1994. Isotope ratios and concentrations of sulfur and nitrogen in needles and soils of *Picea abies* stands as influenced by atmospheric deposition of sulfur and nitrogen compounds. *Plant and Soil*, 164(2): 267-281.

- Guenther, A., Geron, C., Pierce, T., Lamb, B., Harley, P. and Fall, R., 2000. Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America. *Atmospheric Environment*, 34(12-14): 2205-2230.
- Guerrieri, R., Mencuccini, M., Sheppard, L.J., Saurer, M., Perks, M.P., Levy, P., Sutton, M.A., Borghetti, M. and Grace, J., 2011. The legacy of enhanced N and S deposition as revealed by the combined analysis of  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  in tree rings. *Global Change Biology*, 17(5): 1946-1962.
- Guerrieri, M.R., Siegwolf, R.T.W., Saurer, M., Jaïggi, M., Cherubini, P., Ripullone, F. and Borghetti, M., 2009. Impact of different nitrogen emission sources on tree physiology as assessed by a triple stable isotope approach. *Atmospheric Environment*, 43(2): 410-418.
- Handley, L.L. and Raven, J.A., 1992. The use of natural abundance of nitrogen isotopes in plant physiology and ecology. *Plant, Cell and Environment*, 15(9): 965-985.
- Hart, S.C. and Classen, A.T., 2003. Potential for assessing long-term dynamics in soil nitrogen availability from variations in  $\delta^{15}\text{N}$  of tree rings. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 39(1): 15-28.
- Heaton, T.H.E., 1990.  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  ratios of  $\text{NO}_x$  from vehicle engines and coal-fired power stations. *Tellus, Series B*, 42 B(3): 304-307.
- Hibbard Jr, W.R., 1987. Abridged history of the Southwest Virginia coal industry. *Materials and society*, 11(4): 489-530.
- Hietz, P., Dünisch, O. and Wanek, W., 2010. Long-term trends in nitrogen isotope composition and nitrogen concentration in Brazilian rainforest trees suggest changes in nitrogen cycle. *Environmental Science and Technology*, 44(4): 1191-1196.
- Hobbie, E.A. and Colpaert, J.V., 2003. Nitrogen availability and colonization by mycorrhizal fungi correlate with nitrogen isotope patterns in plants. *New Phytologist*, 157(1): 115-126.
- Högberg, P., 1990. Forests losing large quantities of nitrogen have elevated  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  ratios. *Oecologia*, 84(2): 229-231.
- Högberg, P., 1997. Tansley review no. 95 natural abundance in soil-plant systems. *New Phytology*, 137(2): 179-203.
- Högberg, P. and Johannisson, C., 1993.  $^{15}\text{N}$  abundance of forests is correlated with losses of nitrogen. *Plant and Soil*, 157(1): 147-150.
- Högberg, P., Fan, H., Quist, M., Binkleys, D. and Oloftamm, C., 2006. Tree growth and soil acidification in response to 30 years of experimental nitrogen loading on boreal forest. *Global Change Biology*, 12(3): 489-499.

- Högberg, P., Högbom, L., Schinkel, H., Högberg, M., Johannisson, C. and Wallmar, H., 1996.  $^{15}\text{N}$  abundance of surface soils, roots and mycorrhizas in profiles of European forest soils. *Oecologia*, 108(2): 207-214.
- Högberg, P., Johannisson, C., Yarwood, S., Callesen, I., Näsholm, T., Myrold, D.D. and Högberg, M.N., 2011. Recovery of ectomycorrhiza after 'nitrogen saturation' of a conifer forest. *New Phytologist*, 189(2): 515–525.
- Holloway, T., Fiore, A. and Hastings, M.G., 2003. Intercontinental transport of air pollution: Will emerging science lead to a new hemispheric treaty? *Environmental Science and Technology*, 37(20): 4535-4542.
- Holmes, R.L., 1992. Dendrochronology program library, version 1992-1. Laboratory of Tree-Ring Research, University of Arizona, Tucson.
- Husar, R., 1994. Sulphur and nitrogen emission trends for the United States: An application of the materials flow approach. In: R.U.A.a.U.E. Simonis (Editor), *Industrial Metabolism: Restructuring for Sustainable Development*. United Nations University Press, Tokyo.
- Johannisson, C. and Högberg, P., 1994.  $^{15}\text{N}$  abundance of soils and plants along an experimentally induced forest nitrogen supply gradient. *Oecologia*, 97(3): 322-325.
- Jussy, J.H., Colin-Belgrand, M., Dambrine, É., Ranger, J., Zeller, B. and Bienaimé, S., 2004. N deposition, N transformation and N leaching in acid forest soils. *Biogeochemistry*, 69(2): 241-262.
- Kaennel, M. and Schweingruber F.H. 1995. *Multilingual Glossary of Dendrochronology*. Swiss Federal Institute for Forest, Snow and Landscape Research, Birmensdorf. Paul Haupt Publishers. Berne. 467 pp.
- Kendall, C. and Aravena, R., 2000. 9. Nitrate isotopes in groundwater systems. In: P.G. Cook and A.L. Herczeg (Editors), *Environmental Tracers in subsurface hydrology*. Kluwer Academic, Boston; London, pp. 261-297.
- Kendall, C., Elliott, E.M. and Wankel, S.D., 2007. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems. In: R.H.M.a.K. Lajtha (Editor), *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*. 2nd edition, Blackwell Publishing, pp. 375- 449.
- Kiga, T., Watanabe, S., Yoshikawa, K., Asano, K., Okitsu, S., Tsunogai, U. and Narukawa, K., 2000. Evaluation of NO<sub>x</sub> Formation in Pulverized Coal Firing by Use of Nitrogen Isotope Ratios, ASME 2000 International Joint Power Generation Conference. American Society of mechanical Engineers, Miami Beach, Florida, pp. 1-7.
- Kuang, Y., Sun, F., Wen, D., Xu, Z., Huang, L. and Li, J. 2011. Nitrogen deposition influences nitrogen isotope composition in soil and needles of *Pinus massoniana* forests along an



- urban-rural gradient in the Pearl River Delta of south China. *J. Soils Sediments* **11**, 589-595.
- Ledgard, S.F., Freney, J.R. and Simpson, J.R., 1984. Variations in natural enrichment of  $^{15}\text{N}$  in the profiles of some Australian pasture soils. *Australian Journal of Soil Research*, **22**(2): 155-164.
- Lim, M.T. and Cousens, J.E., 1986. The internal transfer of nutrients in a Scots pine stand. 2. The patterns of transfer and the effects of nitrogen availability. *Forestry*, **59**(1): 17-27.
- Mariotti, A., Pierre, D., Vedy, J.C., Bruckert, S. and Guillemot, J., 1980. The abundance of natural nitrogen 15 in the organic matter of soils along an altitudinal gradient (chablais, haute savoie, France). *CATENA*, **7**(4): 293-300.
- Matzner, E. and Murach, D., 1995. Soil changes induced by air pollutant deposition and their implication for forests in Central Europe. *Water, Air, and Soil Pollution*, **85**(1): 63-76.
- MDDEP, 2011. Inventaire des émissions des principaux contaminants atmosphériques au Québec en 2007 et évolution depuis 1990, Gouvernement du Québec, Québec.
- Merrill, W. and Cowling, E.B., 1966. Role of nitrogen in wood deterioration: amounts and distribution of nitrogen in tree stems. *Canadian Journal of Botany*, **44**(11): 1555-1580.
- Moore, H., 1977. The isotopic composition of ammonia, nitrogen dioxide and nitrate in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, **11**(12): 1239-1243.
- Moore, J.D. and Houle, D., 2009. Soil solution and sugar maple response to  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  additions in a base-poor northern hardwood forest of Québec, Canada. *Environmental Monitoring and Assessment*, **155**(1-4): 177-190.
- Nadelhoffer, K.J. and Fry, B., 1994. Nitrogen isotope studies in forest ecosystems. In: D.K. Lajtha and R.H. Michener (Editors), *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science* Blackwell Publishing, Oxford.
- Okada, N., Katayama, Y., Nobuchi, T., Ishimaru, Y. and Aoki, A., 1993. Trace elements in the stems of trees VI. Comparisons of radial distributions among hardwood stems. *Mokuzai Gakkaishi*, **39**: 1119-1127.
- Ouellet, M. and Jones, H.G., 1983. Paleolimnological evidence for the long-range atmospheric transport for acidic pollutants and heavy metals into the Quebec Province, eastern Canada. *Canadian Journal of Earth Sciences*, **20**(1): 23-36.
- Pardo, L.H., Hemond, H.F., Montoya, J.P., Fahey, T.J. and Siccama, T.G., 2002. Response of the natural abundance of  $^{15}\text{N}$  in forest soils and foliage to high nitrate loss following clear-cutting. *Canadian Journal of Forest Research*, **32**(7): 1126-1136.

- Payette, S., Filion, L. and Delwaide, A., 1990. Disturbance regime of a cold temperate forest as deduced from tree-ring patterns: the Tantare Ecological Reserve, Quebec. *Canadian Journal of Forest Research*, 20(8): 1228-1241.
- Peterson, B.J. and Fry, B., 1987. Stable isotopes in ecosystem studies. *Annual review of ecology and systematics*. Vol. 18: 293-320.
- Poulson, S.R., Chamberlain, C.P. and Friedland, A.J., 1995. Nitrogen isotope variation of tree rings as a potential indicator of environmental change. *Chemical Geology*, 125(3-4): 307-315.
- Reid, N.W., Niki, H., Hastie, D., Shepson, P., Roussel, P., Melo, O., Mackay, G., Drummond, J., Schiff, H., Poissant, L. and Moroz, W., 1996. The Southern Ontario Oxidant Study (SONTOS): Overview and case studies for 1992. *Atmospheric Environment*, 30(12): 2125-2132.
- Salifu, K.F. and Timmer, V.R., 2003. Nitrogen retranslocation response of young *Picea mariana* to Nitrogen-15 supply. *Soil Science Society of America Journal*, 67(1): 309-317.
- Saurer, M., Cherubini, P., Ammann, M., Cinti, B.D. and Siegwolf, R., 2004. First detection of nitrogen from  $\text{NO}_x$  in tree rings: a  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  study near a motorway. *Atmospheric Environment*, 38(18): 2779-2787.
- Savard, M.M., Bégin, C., Smirnoff, A., Marion, J. and Rioux-Paquette, E., 2009. Tree-ring nitrogen isotopes reflect anthropogenic  $\text{NO}_x$  emissions and climatic effects. *Environmental Science and Technology*, 43(3): 604-609.
- Schulze, E.D., 1989. Air pollution and forest decline in a spruce (*Picea abies*) forest. *Science*, 244(4906): 776-783.
- Schulze, E.D., 2000. Carbon and Nitrogen Cycling in European Forest Ecosystems, The carbon and nitrogen cycles of forest ecosystems. *Ecological Studies*, Berlin, pp. 3-13.
- Sheppard, P.R. and Thompson, T.L., 2000. Effect of extraction pretreatment on radial variation of nitrogen concentration in tree rings. *Journal of Environmental Quality*, 29(6): 2037-2042.
- Sievering, H., Tomaszewski, T. and Torizzo, J., 2007. Canopy uptake of atmospheric N deposition at a conifer forest: Part I -canopy N budget, photosynthetic efficiency and net ecosystem exchange. *Tellus, Series B: Chemical and Physical Meteorology*, 59(3): 483-492.
- Sparks, J.P., 2009. Ecological ramifications of the direct foliar uptake of nitrogen. *Oecologia*, 159(1): 1-13.
- Stark, J.M. and Hart, S.C., 1997. High rates of nitrification and nitrate turnover in undisturbed coniferous forests. *Nature*, 385(6611): 61-64.

- Tomaszewski, T., Boyce, R.L. and Sievering, H., 2003. Canopy uptake of atmospheric nitrogen and new growth nitrogen requirement at a Colorado subalpine forest. *Canadian Journal of Forest Research*, 33(11): 2221-2227.
- Ulrich, B., 1983. Soil acidity and its relation to acid deposition. In: B. Ulrich, Pankrath, J. (Eds.) (Editor), *Effects of Accumulation of Air Pollutants in Forest Ecosystems*. Reidel, Dordrecht, pp. 127-146.
- Vet, R. and Ro, C.U., 2008. Contribution of Canada-United States transboundary transport to wet deposition of sulphur and nitrogen oxides - A mass balance approach. *Atmospheric Environment*, 42(10): 2518-2529.
- Vitousek, P.M., 1994. Beyond global warming: Ecology and global change. *Ecology*, 75(7): 1861-1876.
- Voldner, E.C., Barrie, L.A. and Sirois, A., 1986. A literature review of dry deposition of oxides of sulphur and nitrogen with emphasis on long-range transport modelling in North America. *Atmospheric Environment - Part A General Topics*, 20(11): 2101-2123.
- Wigley, T.M.L., Briffa, K.R. and Jones, P.D., 1984. On the average value of correlated time series with applications in dendroclimatology and hydrometeorology. *Journal of Climate & Applied Meteorology*, 23(2): 201-213.
- Xiao, H.Y. and Liu, C.Q., 2002. Sources of nitrogen and sulfur in wet deposition at Guiyang, southwest China. *Atmospheric Environment*, 36(33): 5121-5130.



### 3.3. Article III – A multiproxy approach to detect past atmospheric pollution

#### Auteurs :

L'article III intitulé « A multiproxy approach to detect past atmospheric pollution » a été écrit par Annick Doucet, Martine M. Savard, Christian Bégin, Joëlle Marion et Taha B.M.J. Ouarda.

#### Résumé :

Cet article intègre plusieurs indicateurs dendrogéochimiques dans le but de comprendre l'évolution de la qualité de l'air et de la chimie du sol d'un site situé dans la région périurbaine de la ville de Québec et potentiellement affecté par la pollution atmosphérique diffuse. Spécifiquement, les séries des rapports isotopiques du carbone ( $\delta^{13}\text{C}$ ) et de l'oxygène ( $\delta^{18}\text{O}$ ) ainsi que les concentrations en calcium (Ca), en aluminium (Al), en zinc (Zn), en arsenic (As) et en cadmium (Cd) dans les cernes de croissance des épinettes rouges de la réserve écologique de Tantaré ont été analysés pour la période entre 1840 et 2007. L'impact de la pollution atmosphérique sur les arbres a été modélisé grâce aux liens entre les valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{13}\text{C}$  dans les cernes et les paramètres météorologiques pour la période d'étude présumée la moins polluée (période la plus ancienne) et couverte par les données climatiques (1880-1909).

La modélisation de la série des valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  révèle que l'assimilation de l'oxygène par les arbres a été principalement contrôlée par les conditions climatiques tout au long de la période étudiée. Au contraire, la modélisation des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  dans les cernes démontre que la pollution atmosphérique a causé un enrichissement des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  dans les cernes pour la période entre 1942-43 et 2007. Cet enrichissement éloigne fortement les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  mesurées de celles qui auraient dû être générées si les conditions climatiques avaient été le seul facteur contrôlant l'assimilation du carbone dans les arbres (valeurs modélisées).

De plus, la décroissance des rapports Ca/Al dans les cernes indique que le sol du site d'étude s'est graduellement acidifié depuis 1960-61. La cohérence entre la tendance à long terme des séries des concentrations du Cd, Zn et As dans les cernes révèle que la pollution atmosphérique de sources industrielles a progressivement augmentée depuis le début du 19<sup>e</sup> siècle, est demeurée élevée entre les années 1930 et 1985, a atteint des concentrations maximales durant les années 1980, pour finalement décroître rapidement vers la fin des années 1980 jusqu'à aujourd'hui. Cette diminution des concentrations métalliques dans les cernes a été

causée par l'application de lois plus sévères contrôlant les émissions atmosphériques du milieu industriel.

Cette étude confirme que les épinettes rouges sont sensibles à la pollution atmosphérique d'origine diffuse et que leurs registres peuvent servir à la reconstitution des changements environnementaux. De plus, l'étude met en évidence l'importance de combiner plusieurs indicateurs dendrogéochimiques pour avoir une image détaillée de l'évolution des conditions environnementales d'un site, puisque chaque indicateur est sensible à différents processus physiologiques et que certains indicateurs peuvent être reliés à des sources de polluants.

**Contribution des auteurs :**

Le terrain, la préparation des échantillons, le travail de laboratoire, l'interprétation des résultats et l'écriture de l'article ont été réalisés par Annick Doucet. Le travail de laboratoire a été supervisé par Mme Smirnoff et toutes les étapes mentionnées se sont déroulées sous la supervision du Dr. Savard et du Dr. Bégin. Tous les coauteurs ont révisé et commenté l'article. Des corrections et commentaires majeurs ont été effectués par le Dr. Savard.

**Journal :**

L'article a été soumis au journal *Tellus, Serie B*.

## **A multi-proxy approach to detect past atmospheric pollution**

Annick Doucet<sup>a</sup>, Martine M. Savard<sup>b</sup>, Christian Bégin<sup>b</sup>, Joëlle Marion<sup>a,b</sup>, Taha B.M.J. Ouarda<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement, 490 rue de la Couronne, Québec (QC), G1K 9A9, Canada

<sup>b</sup> Natural Resources Canada, Geological Survey of Canada, 490 rue de la Couronne, Québec (QC), G1K 9A9, Canada

**Martine M. Savard**

Geological Survey of Canada

Postal address: 490 rue de la Couronne, Québec (QC), G1K 9A9, Canada

Phone number: 418 654-2634

Fax number: 418 654-2615

E-mail: [msavard@nrcan.gc.ca](mailto:msavard@nrcan.gc.ca)

## ABSTRACT

This paper integrates multiple tree-ring geochemical indicators with the ultimate goal of understanding past changes in air quality and soil chemistry. Specifically, series of isotope ratios ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) and metal concentrations (Ca/Al, Zn, As, Cd) of red spruce-tree rings are assessed as natural archives of diffuse atmospheric pollution in the peri-urban area of Quebec City (Canada) for the 1840-2007 period. Impact of air pollution on trees is modelled using statistical links between  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  series and climatic parameters from the least polluted period of investigation also covered by the climatic series (1880-1909). Modelling of the  $\delta^{18}\text{O}$  series through time reveals that the absorption of oxygen by tree was not modified by air pollution. Whereas modelling of the  $\delta^{13}\text{C}$  values shows that from the middle of the last century, atmospheric pollution generated a significant  $^{13}\text{C}$ -enrichment in the synthesized carbon and tree-rings. The measured  $\delta^{13}\text{C}$  values strongly depart from the modelled values the rings should present if they were only undergoing the effects of climatic conditions. The synchronous decrease of the tree-ring Ca/Al results indicate that the soil at the study site was gradually acidified since the 1960. The tree-ring cadmium, zinc and arsenic concentrations all show similar trends implying that diffuse atmospheric pollution from industrial sources became progressively more important since the beginning of the 19<sup>th</sup> century, stayed high from the end of the 1930s to the 1980s when it reached maximal concentrations, and then decreased rapidly consequently to the application of new regulations on pollution emissions. This study confirms that red spruce specimens are sensitive to diffuse atmospheric pollution and can serve as natural archive of environmental changes. Most importantly, this research underlines the fact that the combination of several geochemical indicators provides a detailed picture of the long-term environmental conditions at a specific site, as every indicator is subjected to various tree physiological processes and some indicators may help infer the sources of contaminants.

**Key words:** Atmospheric pollution; tree rings; stable isotope ratios; metal concentrations; multi-elemental analysis



## 1. INTRODUCTION

During the second half of the 20<sup>th</sup> century, air pollution became an international public health and environmental protection issue. Even in the 21<sup>st</sup> century atmospheric pollution remains an important concern in many countries and globally. One of the difficulties in developing adequate regulatory strategies to manage air pollution is the lack of long-term knowledge of air pollutant trends due to the scarcity of systematic long-term monitoring. As the paths of assimilation in trees are the same for pollutants and natural compounds (leaves, bark and roots), metal concentrations and isotopic ratios of tree rings (dendrogeochemistry) can perhaps be used as natural archive to reconstruct historical patterns of atmospheric pollution and fill the gap created by limited time periods of direct measurements of air pollutants. The isotope values and metal concentrations of trees can help infer past air pollution because the chemical composition of an annual ring is considered to represent at least partially the chemical composition of its environment at the time of its formation (Amato, 1988).

In the last decades, many studies have investigated the use of dendrogeochemistry in climatic reconstruction (e.g. Lipp et al., 1991; Saurer et al., 2000; Gagen et al., 2007; Young et al., 2010). However, the application of dendrogeochemistry to interpret long-term trends of air quality and soil chemistry generated by anthropogenic emissions of pollutants is less frequent (Bégin et al., 2010; Savard, 2010). Those studies have shown that changes in the  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^2\text{H}$  values, and metal concentrations of tree rings represent modifications of the tree environmental conditions, such as changes of climate, land use, soil chemistry or air quality, and can provide further insights on the physiological adaptation of trees to those changes. For example, dendrogeochemical studies have documented an increase in  $\delta^{13}\text{C}$  values and various changes in  $\delta^{18}\text{O}$  ( $\delta^2\text{H}$ ) values for trees subjected to air-pollution stress, mainly by sulfur dioxide and nitrogen oxides from industrial sources (e.g. Savard et al., 2004; Savard et al., 2005; Guerrieri et al., 2006; Rinne et al., 2010). Lead isotope ratios in tree rings have also been used to detect the origin of lead atmospheric deposition through time (e.g. Savard et al., 2006; Saint-Laurent et al., 2009; Novak et al., 2010). Finally, the analysis of tree-ring metal concentrations, mainly lead, cadmium, copper and zinc concentrations, have sometimes been utilized to understand the historical modification of soil geochemistry due to natural and anthropogenic emissions (e.g. Watmough and Hutchinson, 2003; Aznar et al., 2008; Wu et al., 2010). Among the studies using dendrogeochemistry to reconstruct air pollution history of a region or to better understand the impact of air pollution on tree physiology, only a few recent studies have combined more than one stable isotope ratios of light elements, such as  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values,

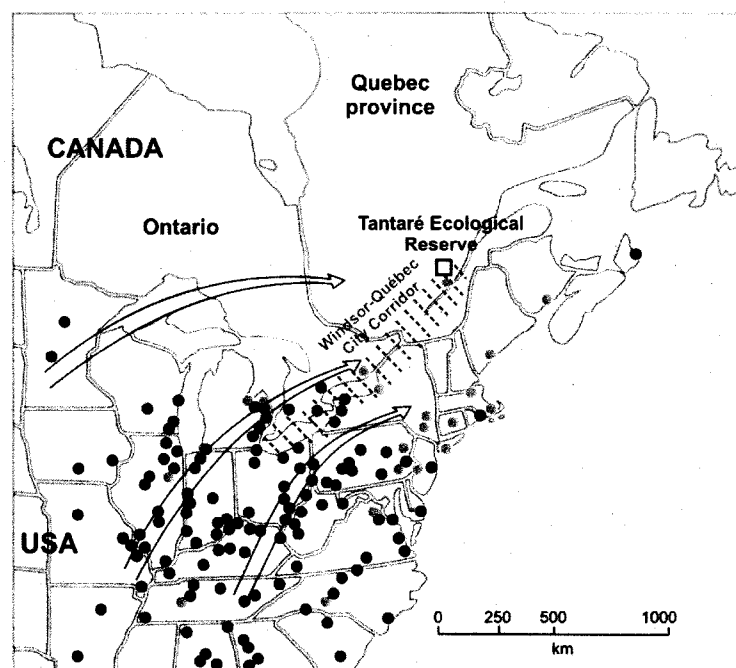
or have integrated both isotope ratios and metal concentration series. For instance, only a few pieces of work have presented combined results of tree-ring metal concentrations (mostly lead) and isotope ratios (e.g. Savard et al., 2006; Mihaljevič et al., 2008; Saint-Laurent et al., 2009; Novak et al., 2010), and the majority of these studies have investigated trees growing near a clearly identified source of air pollution, such as power plants or highways, but none near urban areas where the origin of air pollution is diffuse and the history of emission is complex.

The main objective of this study was to use multiple dendrogeochemical series to reconstruct the history of anthropogenic pollution of a protected area, a region near Quebec City (Quebec province, Canada) where measured data on diffuse air pollution are scarce and of short duration. This aim has been achieved by integrating the  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  series of red spruce trees (*Picea rubens* Sarg.) with metal concentrations (Al, Ca, Mn, Zn, As and Cd) of the same tree rings and of soil profile adjacent to the investigated trees. The metal indicators were selected because they are proven to be anthropogenic air pollutants, whereas the C and O isotopes may record climatic conditions, stress events and physiological changes due to pollution. The tree-ring analyses were performed on a 167 years-long series covering the 1840-2007 period. We consider this unique selection of multiple indicators to be well suited to assess the full potential of trees as natural archive, and to provide a comprehensive picture of the diffuse atmospheric pollution of a non-industrialized, protected and peri-urban forest.

## 2. STUDY SITE AND AIR QUALITY

Cores of red spruce specimens were collected at the Tantaré Ecological Reserve (47°04' N, 71°32' W), on the southeast shore of lake Tantaré, which is located 40 km northwest of Quebec City (Fig. 1). The Tantaré Reserve is an area of 1450 hectares which has been dedicated to scientific research and nature conservation since 1978, and did not undergo forest decline, fire or clear cutting for the last 200 years. The investigated trees are growing on shallow podzol derived from till on flat areas along a steep rocky slope (~40°) exposed to the west. The topsoil horizon was disturbed by uprooted stumps produced by multiple tree-fall events (Payette et al., 1990). The soil pH varies from a mean of 3.8 in the organic horizons (L, F and H) to 4.5 in the C horizon (Doucet et al., submitted). Combined data of four Environment Canada meteorological stations located within a perimeter of 40 km around the study site indicate that the Tantaré Reserve received a mean total precipitation of 1124 mm and an average summer temperature (June to August) of 18°C for the 1880-2007 period. The selected trees for

dendrogeochemical analysis are more than 230 years old, dominate the surrounding trees and show a good general health. The only possible source of pollution in the vicinity of the investigated area is the military base of Valcartier, which is located less than 20 km from the study site. As there is no important industry in the Tantaré area, we suppose that the air quality at the study site is characterized by diffuse atmospheric pollution coming mainly from the Québec urban center and industrial areas along the St-Lawrence River. In 2006, the industry sector was the main source of sulfur oxide ( $\text{SO}_x$ ) in the Quebec province, transport was responsible for the most important portion of the emitted nitrogen oxide ( $\text{NO}_x$ ) and volatile organic compounds, whereas residential wood heating was the main source of particulate matter ( $\text{PM}_{2.5}$ ) (Environment Canada, 2006).



**Figure 1.** Location of the Tantaré Ecological Reserve (white square), and coal (black dots) and petroleum (gray dots) power plants of northeastern America. Dashed gray lines indicate the area covered by the Windsor–Quebec City Corridor, and arrows, the main wind direction of July (modified from Hayeur, 2001).

The investigated area is located in the north-eastern part of the Windsor–Quebec City Corridor, a highly populated and industrialized axis considered one of the three most polluted zones in Canada (Reid et al., 1996). For that reason the Tantaré area likely received an

important quantity of wind-transported atmospheric pollutants from the Great Lakes region and Mid- and north-eastern of United States of America (USA) (CEC, 1997; Ouellet and Jones, 1983). We therefore suspect that the selected site may be affected by long-term diffuse pollutant emissions coming from a combination of local and distant sources. Unfortunately, direct measurements of atmospheric pollutants in the Quebec province are limited in time to a maximum of 20 years. Moreover, the period of measurements and the time resolution of the different air pollutants widely vary and do not include all sources of emissions. For these reasons, it is very difficult to realistically estimate the proportions of air pollutants from Canadian and American sources. With such constraints, building a precise long-term trend of diffuse atmospheric pollution for the Tantaré area is not feasible.

### **3. MATERIALS AND METHODS**

#### **3.1. Sampling of trees and sample preparation**

Thirty red spruce trees were meticulously selected and cored at breast height (~1.4 m) for dendrochronological purpose. The cores were prepared for ring-width measurements and dated using standard dendrochronological methods. The COFECHA program was used to verify dating (Holmes, 1992). Among those thirty trees, three specimens were selected for isotopic and metal concentration analyses. Cores of 5 and 12 mm diameter, equally distributed around the stem, were extracted at ~1 m from the soil surface for dendrogeochemical analyses. Clean stainless blades were used to manually separate tree rings for the period covering 1840 to 2007. As there is no climatic data available for the period preceding 1880, the resolution of ring separation for the 1840 to 1879 period was biannual. The period from 1880 to 1915 was cut annually for model calibration with climatic data (30 points were considered to be statistically significant). The 1970-2007 period also had an annual resolution to increase the number of comparison points between available pollutant measurements and dendrogeochemical data. Finally, the 1916 to 1969 interval had a biannual resolution to minimize the analytical operation cost. Rings corresponding to the same years for all the cores sampled from the same tree were pooled together for geochemical analyses. Tree-ring subsamples were split into two parts to make isotopic and elemental analyses on identical samples. One part was ground with a Wiley mill at 40 mesh and used for analysis of tree-ring  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  values. The second part was cut

into small pieces of wood and used for the analyses of metal concentrations and lead isotope ratios.

For the analyses of tree-ring  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  values, pooled material of individual trees ( $n = 65$  for each tree; total  $n = 195$ ) were analyzed separately for the 1916 to 2007 period. Since the geochemical results of the studied trees for this period showed agreeing trends, pooled tree rings of the three trees were analyzed together for the 1840 to 1915 period ( $n = 56$ ). For the metal concentrations and lead isotope ratios of tree rings, seventy tree rings from each of the analyzed trees randomly distributed along the analyzed period were firstly analyzed. As the dendrogeochemical result of the three trees followed the same long-term pattern for every analyzed metals and isotope ratios, the remaining rings of the three trees with corresponding year were pooled and analyzed together ( $n = 114$ ).

## 3.2. Geochemical Analyses and Data Treatment

### 3.2.1. Tree-ring Oxygen and Carbon Isotope Ratios

To prevent inter-ring artificial  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  variations caused by fluctuating proportions of wood components, the ground samples were treated for cellulose extraction following a protocol modified from Da Silveira Lobo Sternberg (1989), Epstein (1976), Green (1963) and Wise and Jahn (1952). The procedures involve removal of soluble like resins using a mixture of benzene/methanol (1:1) and acetone. Then, delignification was effectuated through bleaching of the wood sample with sodium chloride (17%) and acetic acid (10%), and subsequent alkaline extraction removed hemicelluloses. Finally, wood samples were soaked in acetic acid, carefully rinsed with demineralized water and dried in oven. Cellulose samples (~0.15 mg) were analyzed at the Delta-Lab of Natural Resources Canada. Cellulose samples were encapsulated in silver for the analysis of their  $\delta^{18}\text{O}$  values and treated using a pyrolysis-elemental analyzer online with an Isotope Ratio Mass Spectrometer (IRMS) (TC / EA-CF-IRMS; Thermo Finnigan Delta Plus XL). Analysis of the  $\delta^{13}\text{C}$  values were performed on treated wood samples encapsulated in tin and combusted in an Elemental Analyzer (Carlo Erba, NC 2500) in Continuous Flow with an IRMS (Fisons Prism III). The  $\delta^{18}\text{O}$  values are calibrated relative to the international standards IAEA-C3 and the accuracy of the method ( $\pm 0.3\text{‰}$ ) was assessed using the internal standard sucrose and vanillin. The  $\delta^{13}\text{C}$  values are calibrated relative to the international standards IAEA-NBS19, IAEA-LSVEC and IAEA-CH-6, and the accuracy of the method ( $\pm 0.3\text{‰}$ ) was assessed using the internal standard vanillin. The  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  results are reported in values relative to

VSMOW and VPDB, respectively, with a precision on duplicates of  $\pm 0.1\text{‰}$  for  $\delta^{18}\text{O}$  ( $n = 34$ ) and  $\delta^{13}\text{C}$  ( $n = 91$ ) values.

The expressed population signal (EPS) representing the short-term inter-tree correlation of results was calculated for tree-ring segments corresponding to the period where the three trees were analyzed individually (1916-17 to 2007) (Wigley et al., 1984). The Gleichlaufigkeit parallel agreement (GLK) was used to measure the similitude of the year-to-year variations between analyzed parameters (Kaennel and Schweingruber, 1995), whereas the Pearson correlation coefficient ( $r$ ) was used to measure the long-term agreement between the studied series.

The  $\delta^{13}\text{C}$  results were corrected to remove the decline in the  $\delta^{13}\text{C}$  values of the atmospheric carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) by subtracting the atmospheric  $\delta^{13}\text{C}$  values from the one of the analyzed tree rings (McCarroll and Loader, 2004; McCarroll and Loader, 2005). Then, the tree-ring  $\delta^{13}\text{C}$  results were corrected for the changes in atmospheric  $\text{CO}_2$  concentrations caused by industrialization with an automated Matlab procedure (McCarroll et al., 2009; McCarroll, 2010). Then, all stable isotopic results were normalized relatively to the average values of each tree to minimize inter-tree differences potentially induced by metabolic effects. Finally, the part of an isotopic series showing juvenile effect, such as the assimilation of  $\text{CO}_2$  rejected by the other plants and soil, and characterized by more depleted isotopic values than atmospheric  $\text{CO}_2$ , was withdrawn (Da Silveira Lobo Sternberg et al., 1989).

### 3.2.2. Tree-ring and soil Metal Concentrations

An equal amount (between 150 to 300 mg) of each wood sub-samples was totally digested in polytetrafluoroethylene containers to measure the full amount of metal concentrations and lead isotope ratios of tree rings. The procedure includes a succession of digestions in nitric acid firstly at room temperature, then in oven (at  $75^\circ\text{C}$ ), and finally in an autoclave. After cooling, hydrofluoric acid was added to the wood sub-samples and then warmed at  $60^\circ\text{C}$ . To concentrate some metals which are often weakly present in wood, sub-samples were warmed on a hotplate until only few drops of solution were left in the container. Finally, ultrapure water and nitric acid were added to the sub-samples before being analyzed by inductively coupled plasma–atomic emission spectrometry (ICP-AES), and ICP–mass spectrometry (ICP-MS) at the Geochemistry Laboratory of the INRS-ETE. Blank solutions (ultrapure water) and internal standards made of pine needles were placed throughout each analyzed batch of sub-samples to assess the quality of the analyses. The detection limits were 0.005, 0.003 and 0.003 ppm for Ca, Mn and Zn respectively, and 0.1 and 0.005 ppb for As and

Cd respectively. The precision obtained for Ca, Mn and Zn were 0.9, 4.7 and 3.0%, respectively and of 4.1 and 8.8% for As and Cd, respectively ( $n = 8$ ). The precision of the lead isotope ratios were better than 0.4% ( $n = 8$ ).

Partial extraction of lyophilized soil samples from each soil horizon was carried out to analyze the portion of lead isotope ratios and metal concentrations potentially bioavailable to the studied trees. Partial extraction of soil samples is prepared by a series of digestions in hydrogen chloride and heats in water bath. After being mixed, the content of the tube is precipitated and followed by a dilution of the supernatant. Then the residual solution is analyzed using an ICP-MS at the INRS-ETE laboratory.

### 3.2.3. Statistical approach

To verify if the isotopic variations of the oxygen and carbon of the investigated tree rings are caused by natural conditions (climatic conditions) and/or anthropogenic factors (e.g. air pollution), we build statistical models based on the least polluted period covered by the average isotopic series and the meteorological data. We assume that the oldest period is the one with less air pollution. However, as the meteorological data in the study area are available since 1880, we use the 1880 to 1909 interval (30 results) to calibrate the models. The fact that the 1880-1909 period is considered less polluted than the 1910-2007 period is based on prior dendrogeochemical studies performed in the Quebec province (Savard et al., 2009), and on pollution proxies (Husar, 1994; Galloway et al., 1996). The meteorological parameters used in the modelling of the isotopic series are chosen on the basis of their Pearson correlation coefficient, at a confidence level of 95% for the calibration period, and their input to the model (sensitivity of the model to their changes). The model selection is mainly based on the highest coefficient of determination ( $r^2$ ).

Artificial Neural Network (Guiot et al., 1995; Guiot and Nicault, 2010) was used to build non-linear regression on the meteorological parameters and stable isotope series for the low pollution period (1880 to 1909). The derived equations, which estimate the isotopic variations, are then applied to the recent period (1910 to 2007) to produce the isotopic series expected if only natural conditions had generated the isotopic changes. When the modelled isotopic values show a good correspondence with measured values, the isotopic behavior is interpreted to be explainable by climatic conditions. In contrast, a major deviation between the measured and modelled isotopic values would suggest that the natural conditions cannot entirely explain the isotopic trends (given that ecological causes have been previously discarded).

When natural conditions are not the only factor influencing the tree-ring isotopic ratios, we expected that the portion of the isotopic ratio that is not explained by the meteorological parameters (the residuals of the model) could be explained by anthropogenic pollution. To validate this hypothesis, we built non-linear regression between the residual isotopic values of the model based on meteorological parameters and air pollution series. Modelling the effect of pollution on tree-ring isotopic series is not straightforward because there is no long record of direct measurements combining all air pollutants and pollution sources in the Quebec province. The most complete and relatively long compilation of a pollution proxy is the Canadian fossil fuel consumption (1958 to 2000) provided by the Federal government (Energy Sector, Statistics Canada, Natural Resources Canada, 2002). This proxy series for air pollution includes combustion of raw coal, petroleum and natural gas. Similarly to the first interpretation, when modelled residual isotopic values show a good correspondence with pollution data, this portion of the isotopic behavior is interpreted to be entirely explainable by the pollution parameters. In contrast, a model that cannot explain the residual isotopic values would suggest that anthropogenic pollutants are not the drivers of the isotopic trends that could not be explained by climatic parameters or that the choice of air pollution series was inappropriate. If the isotopic values came from a mixture between natural and anthropogenic conditions, the combination of the isotopic values estimated from meteorological parameters and pollution series should be representative of the measure isotopic values. As this statistical approach applied on tree-ring metal concentrations series resulted in models that were not statistically significant, their modelling is not presented here.

## **4. DENDROGEOCHEMICAL RESULTS AND DISCUSSION**

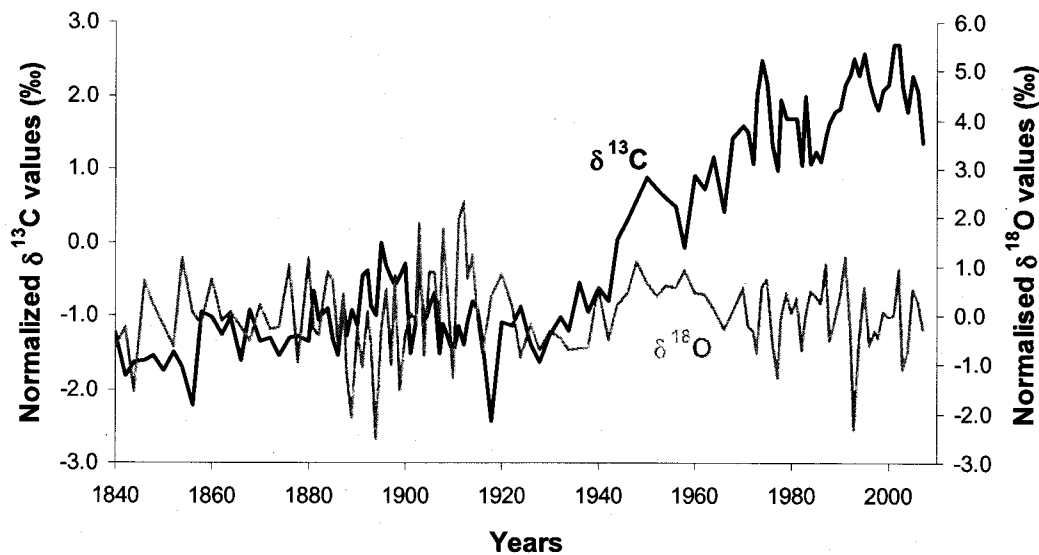
### **4.1. The $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ Results**

The series of the three studied trees show strong inter-tree correlations, with an expressed population signal (EPS) of 0.86 and 0.85 for the  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  results, respectively (Table 1). These correlations respect the 0.85 value established as the acceptable statistical threshold for representativity of a selected site (McCarroll and Pawellek, 1998). We can therefore use the average curves for modelling the site trends. As the investigated trees were several decades older than the age of the selected stem segments, no juvenile effect was identified in the oxygen and carbon tree-ring series. Over the entire investigated period (1840 to



2007), the  $\delta^{18}\text{O}$  series presents a flat long-term trend superimposed by mean yearly variations of  $\pm 0.4\text{‰}$  (Fig. 2). The  $\delta^{13}\text{C}$  series shows short-term variations of  $0.2\text{‰}$  over the entire studied period, and follows the same flat trend as the  $\delta^{18}\text{O}$  series until 1943 (Fig. 2). After this year, the  $\delta^{13}\text{C}$  values increase drastically until they reach a maximal value of  $2.7\text{‰}$  in 2002. During the last 5 years investigated (2003 to 2007), the  $\delta^{13}\text{C}$  values decrease by  $1.3\text{‰}$ .

The  $\delta^{18}\text{O}$  values of the calibration period (1880-1909;  $n = 30$ ) were negatively correlated with total precipitation of July and August ( $r = -0.40$ ;  $P < 0.05$ ) and positively correlated with the maximum temperature of the same months ( $r = 0.34$ ;  $P < 0.05$ ). Modelling of the  $\delta^{18}\text{O}$  series (Table 1) based on those meteorological parameters for the calibrated period generates estimated  $\delta^{18}\text{O}$  values matching well the measured ones (Fig. 3). The application of the model equation to the 1910-2007 period also shows a very good long-term fit between measured and predicted isotopic values (Fig. 3). As the model uses annual resolution results, the predicted oxygen values of the bi-annual period (1916-17 to 1968-69) show some minor departures, but similar general patterns.

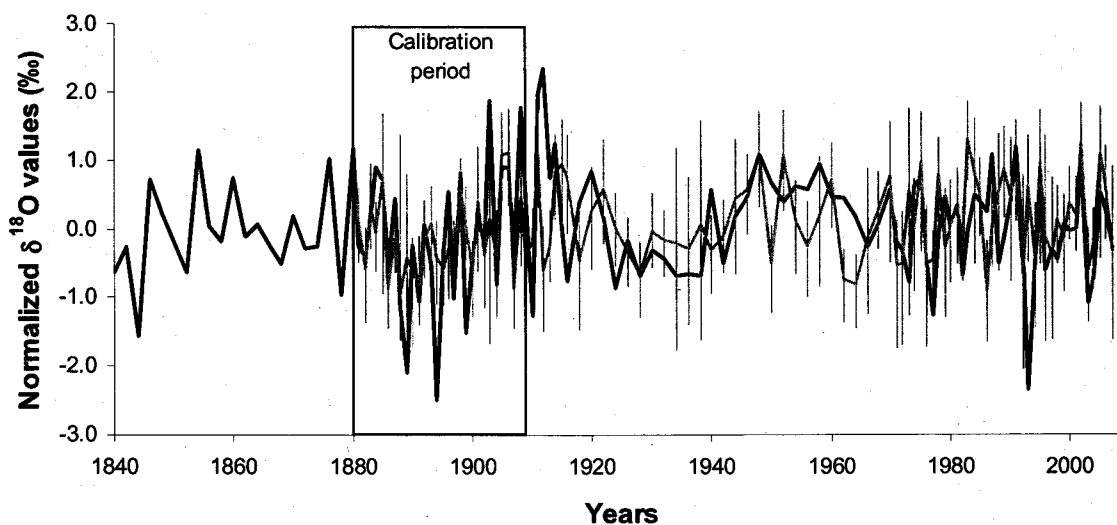


**Figure 2.** Normalized tree-ring  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  series of the Tantaré Ecological Reserve.

**Table 1.** Information summary for climatic and pollution models of tree-ring oxygen and carbon isotope variations based on meteorological parameters (total precipitation and maximum temperature) and an air pollution proxy (Canadian fossil fuel combustion in exajoules/year).

| Isotope ratios        | EPS                     | Total precipitation (r)       | Maximum temperature (r)     | Canadian fossil fuel (r) | Climatic model (r <sup>2</sup> ) | Pollution model (r <sup>2</sup> ) |
|-----------------------|-------------------------|-------------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
|                       | (1916 - 2007)<br>n = 65 | (1880 - 1909)<br>n = 30       | (1880 - 1909)<br>n = 30     | (1958 - 2000)<br>n = 37  | (1880 - 1909)<br>n = 30          | (1958-2000)<br>n = 37             |
| $\delta^{18}\text{O}$ | 0.86                    | -0.40; P < 0.05 <sup>a</sup>  | 0.34; P < 0.05 <sup>a</sup> | -0.27; P > 0.05          | 0.38                             | —                                 |
| $\delta^{13}\text{C}$ | 0.85                    | -0.61; P < 0.001 <sup>b</sup> | 0.46; P < 0.01 <sup>b</sup> | 0.72; P < 0.001          | 0.64                             | 0.42                              |

<sup>a</sup> Month of July and August; <sup>b</sup> Annual; from January to December



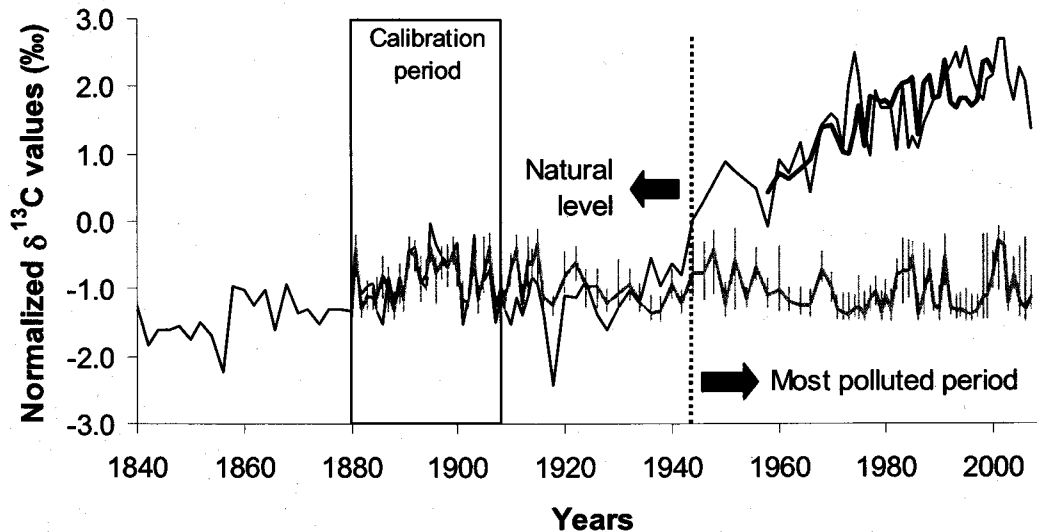
**Figure 3.** Comparison between tree-ring measured  $\delta^{18}\text{O}$  series (black line) and modelled values (grey line) using the equation of non-linear regression between measured  $\delta^{18}\text{O}$  series and meteorological variables for the period of model calibration (1880 to 1909; n=30).

As proposed in the scientific literature, stress induced by air pollution can generate closure of stomata, which may reduce evapotranspiration if relative humidity is high, and limit the loss of the lighter oxygen isotope ( $^{16}\text{O}$ ) and generate depleted  $\delta^{18}\text{O}$  values (Darrall, 1989; Matyssek et al., 1998; Hedrich et al., 2001; Savard et al., 2005). However, depletion of the  $\delta^{18}\text{O}$  values can be counterbalanced by the exchange between the sucrose formed in the leaf, which could be enriched by 27‰ comparatively to the leaf isotopic signal (McCarroll and Loader, 2004), and xylem (source) water during the cellulose biosynthesis (Stenberg and De Niro, 1983; Leuenberger et al., 1998; i.e. Pécelet effect as in Barbour et al., 2000). The fact that the climate-based  $\delta^{18}\text{O}$  model for the short 1880-1909 period predicts well the values of the next 98 years suggests that the assimilation of oxygen by red spruce trees is mostly controlled by climatic conditions. Similar non- or weak response of the  $\delta^{18}\text{O}$  signal to point source atmospheric pollution has also been documented by Rinne et al. (2010) and Wagner and Wagner (2006).

The measured  $\delta^{13}\text{C}$  values covering the calibration period of the model (1880-1909) were strongly negatively correlated with annual precipitation (from January to December;  $r = -0.61$ ;  $n = 30$ ) and positively correlated with annual maximum temperature (from January to December;  $r = 0.46$ ;  $n = 30$ ). Modelling the  $\delta^{13}\text{C}$  series (Table 1) using annual precipitation and maximum temperature for the period of calibration gives good predictions of the  $\delta^{13}\text{C}$  values until 1943 (Fig. 4). After this year, the modelled  $\delta^{13}\text{C}$  values continue to present a flat trend strongly departing from the measured  $\delta^{13}\text{C}$  values which increase until 2002. The considerable departure between the measured and predicted carbon values for the 1942 to 2007 period suggests that the  $\delta^{13}\text{C}$  values of tree rings during this interval represent an anomalous behavior which is not generated by climatic conditions. Savard et al. (2004) proposed that generally the  $\delta^{13}\text{C}$  values generated by natural conditions are short-term and of relatively low amplitude. The  $\delta^{13}\text{C}$  results of the red spruce trees show elevated values covering a period of more than 60 years with an amplitude of +3.5‰, which is significant in the dendroisotopic domain.

Here we consider that residuals between the measured and climate-modelled  $\delta^{13}\text{C}$  values for the 1942-2007 period represent the portion of the tree-ring  $\delta^{13}\text{C}$  values that was influenced by anthropogenic conditions. As previously stated in the *Study site and air quality section*, we suggest that the air pollution at the study site should come from a mixture of  $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_x$  emissions. Also, the departure between the measured and estimated  $\delta^{13}\text{C}$  values of red spruce trees from 1942 to 2007 coincides with an active industrialization period in the Quebec province, which starts with the economic revival after-World War II (Lebel and Roy,

2000). After 2002, the disparity between the estimated and measured  $\delta^{13}\text{C}$  values slightly diminishes, but remains important with a divergence of 2.3‰ in 2007. The slight shift of the  $\delta^{13}\text{C}$  values towards natural values can result from the application of restrictive environmental regulations during the 1980s. But if the  $\text{SO}_x$  emissions had been the sole source of stress in trees after the end of the 1980s, the  $\delta^{13}\text{C}$  values of red spruce specimens would have declined before 2002. Other pollutants such as particle matters and nitrogen oxides can also modify the carbon assimilation by trees. For instance, according to Saurer and Siegwolf (2007), trees exposed to the  $\text{NO}_x$  show higher  $\delta^{13}\text{C}$  values. Based on these facts, we propose that the 1942-2007  $\delta^{13}\text{C}$  trends of red spruce trees were generated by mixtures of  $\text{SO}_x$  and  $\text{NO}_x$  emissions (mostly long term trend), and climatic conditions (mostly short-term variations).



**Figure 4.** Comparison between measured tree-ring  $\delta^{13}\text{C}$  results (fine black line), the  $\delta^{13}\text{C}$  values estimated from the equation of non-linear regression linking tree-ring  $\delta^{13}\text{C}$  results and climatic variables for the period of model calibration (1880 to 1909;  $n=30$ ); bold grey line), and the  $\delta^{13}\text{C}$  values modelled from a model combining the statistical links of  $\delta^{13}\text{C}$  values with climatic parameters (natural conditions) and air pollution (anthropogenic emissions; bold black line). The vertical dashed line separates the period during which the absorption of carbon by the red spruce trees was mostly controlled by climatic conditions (1840-1943), from the one when climatic conditions and diffuse atmospheric pollution influenced the physiological behavior (1942 to 2007).

To independently validate the hypothesis stated above, we need to verify if air pollution alone can explain the residual  $\delta^{13}\text{C}$  data. A non-linear regression was therefore applied between 1958 and 2000 to estimate the residual  $\delta^{13}\text{C}$  values (anthropogenic portion of the carbon signal) from the Canadian fossil fuel proxy (Table 1; Fig. 4). Then, the modelled  $\delta^{13}\text{C}$  values from meteorological parameters and pollution data were combined to represent the measured  $\delta^{13}\text{C}$  values (Fig. 4). It should be noted that this modelling using the combination of the two data sets (climate and emission proxy) generated some constraints: (1) the  $\delta^{13}\text{C}$  values are averaged from three different trees, (2) the meteorological series comes from a combination of series from four different stations located outside the immediate study area, and finally, (3) the pollution proxy stands for Canada and does not reflect changes in airborne pollution from USA, or provincial and local air quality. Owing to these constraints, the measured and modelled  $\delta^{13}\text{C}$  trends do not match exactly, but the results still strongly support the hypothesis that there is a natural and an anthropogenic portion in the  $\delta^{13}\text{C}$  values of the studied spruce trees (Fig. 4).

The combined interpretation of tree-ring  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  results can help understand the tree responses to environmental conditions and anthropogenic pollutants. In the red spruce trees, the  $\delta^{13}\text{C}$  values increased from 1942 to 2002, whereas for the same period, the  $\delta^{18}\text{O}$  results do not significantly vary. According to the model presented by Saurer and Siegwolf (2007) and Scheidegger et al. (2000), modifications of the stomatal conductance ( $g_s$ ) and maximum net photosynthesis ( $A_{\text{max}}$ ) rule the concomitant changes in tree-ring  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  values. Following this model, the red spruce post-1943 trends can result from either an increase in  $A_{\text{max}}$  with no or minor change in  $g_s$  (scenario 1) or an almost constant  $A_{\text{max}}$  with a decrease in  $g_s$  (scenario 2). These two scenarios are plausible, but furthermore, it has been shown that the photosynthetic rate in red spruce trees subjected to elevated N deposition can increase only if an adequate supply of Ca and Mg is in the foliar system (McLaughlin et al., 1900; Elvir et al., 2006). Our dendrogeochemical results show that concentration of Ca in the red spruce trees declined in the 1960-2007 period due to acidification caused by elevated  $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_x$  deposition (see further). Consequently, we reject scenario 1 and propose that the increase of the post-1943  $\delta^{13}\text{C}$  values result mainly from scenario 2, implying that atmospheric pollutants caused stomatal closure in exposed trees and generate a decrease of the partial pressure of  $\text{CO}_2$  inside the leaves (e.g.: Martin et al., 1988; Matyssek et al., 1992). This decrease reduces the discrimination against  $^{13}\text{C}$  and generates higher tree-ring  $\delta^{13}\text{C}$  values (Savard et al., 2002; Jedrysek et al., 2003; Savard et al., 2004; Wagner and Wagner, 2006; Rinne et al., 2010).

This physiological response in trees explain the anomalous rise of the red spruce-ring  $\delta^{13}\text{C}$  values of the post-1943 period and suggest that diffuse pollution had an impact on the absorption of carbon by trees until 2007. The modelling of this trend confirms that climatic conditions alone cannot explain the increasing  $\delta^{13}\text{C}$  values. Then, the significant fit between measured and modelled  $\delta^{13}\text{C}$  values, when using the air pollution proxy and climatic parameters, supports the hypothesis that air pollution can have caused the atypical behavior of the  $\delta^{13}\text{C}$  values for the 1942-2007 period. Finally, combining  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  and nutrient concentrations reinforces the interpretation in terms of atmospheric pollution impact on carbon absorption by trees for the 1942-2007 period.

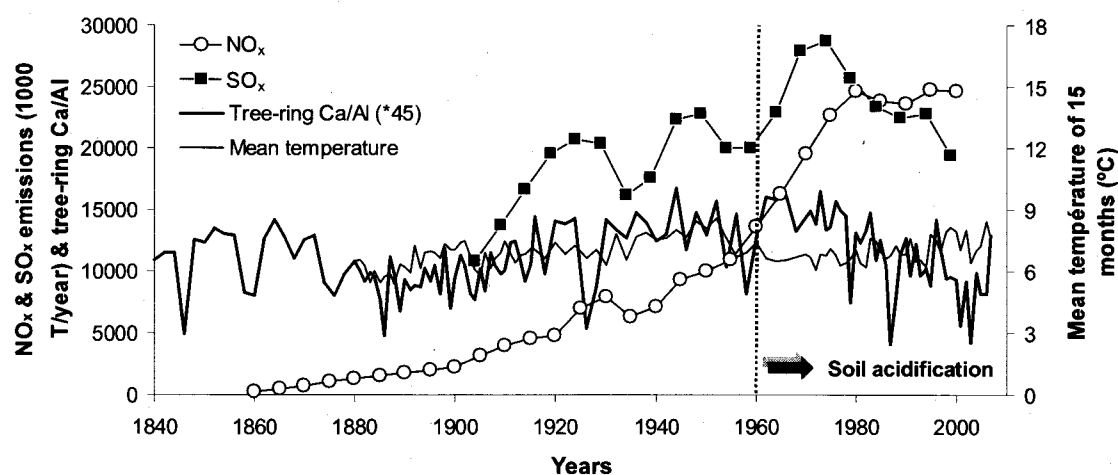
## 4.2. Metal concentrations

Root system, foliage and bark are the three potential uptake pathways for metals into trees. Their concentration in tree stems depends on several factors, such as tree species, uptake pathways, soil geochemistry (e.g.: pH and organic matter content), environmental conditions, phenology and metal deposition rate (Alloway, 1990; Cutter and Guyette, 1993; Watmough, 1999). A true limitation to the extent of use of dendrogeochemistry in environmental monitoring is caused by the potential of some metals to migrate from one tree ring to another (Lukaszewski et al., 1988; Zayed et al., 1992; Andrews et al., 1999; Lageard et al., 2008). Only those metals that are not remobilized after assimilation in the stem of a given tree species should be studied. In the present investigation, the lateral movement of metals in the stem of red spruce trees generally caused a relatively flat concentration trend followed by a drastic outward increase beginning around the heartwood-sapwood transition (1973-74). This pattern has been recognized in red spruce trees for copper, molybdenum, thallium, antimony and lead, and in consequence, these metals will not be discussed here. Alternatively, this environmental study will focus on Al, Ca, Mn, Zn, As and Cd concentration series of red spruce trees because they do not present any trend related to the sapwood-heartwood boundary and they are reliable to infer the history of metal deposition.

### 4.2.1. The Ca/Al ratios

In the literature the Ca/Al (e.g. Schulze, 1989; Kuang et al., 2008) ratios of trees are occasionally used to indicate long-term changes in the acid-base status of certain types of soil, and to reconstruct their history of acidification. The soil acidification may favor the leaching of Ca and the mobilization of Al in soil, and results in a decrease of the Ca/Al ratios in trees

(Bondietti et al., 1990; DeWalle et al., 1999; Berger et al., 2004). The interpretation of tree-ring Ca/Al series deserves particular attention because the absorption of these elements by the root system depends on several factors including soil temperature and moisture, tree physiological behavior, root conditions, etc. (Vanguelova et al., 2007). Our Ca/Al data set, which is unique because of the length covered by the series and its high temporal resolution, was compared with the North American NO<sub>x</sub> (Husar, 1994; Galloway, 1995; Bélanger, 2000) and SO<sub>x</sub> (Husar, 1994; U.S. EPA, 2000) emission series, and the meteorological data (temperature and precipitation). This comparison reveals that the only interval where the tree-ring Ca/Al series does vary with climatic conditions (1960-2007) corresponds to an important decrease of the Ca/Al ratios and to the period of highest air pollutant emissions (Fig. 5). These observations suggest that acidification took place during that period and likely results from the accumulation of anthropogenic SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub>, over a long period of time (Ulrich, 1983; Matzner and Murach, 1995).

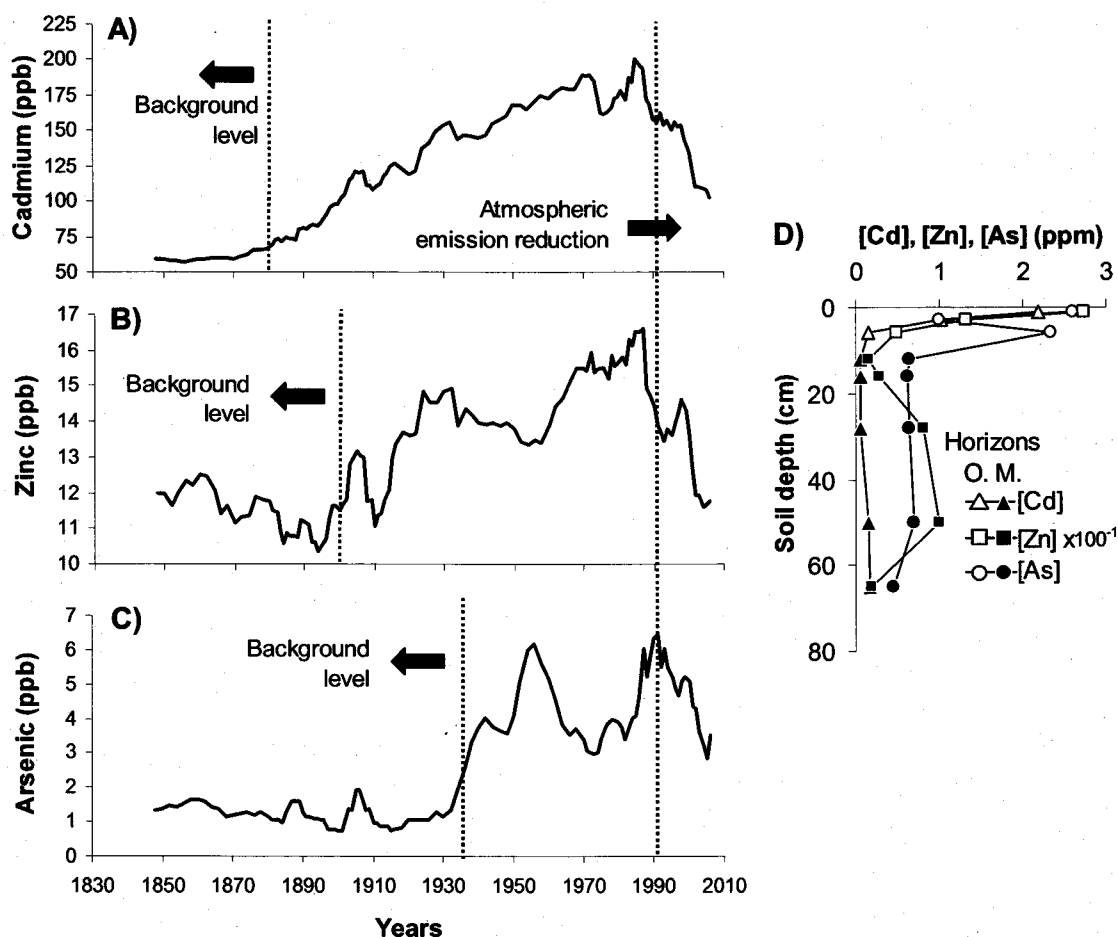


**Figure 5.** Comparison between tree-ring Ca/Al ratios, North American NO<sub>x</sub> (Husar, 1994; Galloway, 1995; Bélanger, 2000) and SO<sub>x</sub> (Husar, 1994; U.S. EPA, 2000) emissions and mean temperature of 15 months (from June of the last year to August of the current year). The vertical dashed line indicates the inferred beginning of the soil acidification period at the study site.

#### 4.2.2. The cadmium, zinc and arsenic concentrations

We selected cadmium, zinc and arsenic concentrations in trees to understand the history of pollution because those metals are commonly found in association with fine or coarse

particles in anthropogenic atmospheric emissions (Milford and Davidson, 1985; Sweet et al., 1998). Our results show that the concentration of these elements in the organic horizons are definitely higher than in the mineral horizons, suggesting that those metals are principally added by atmospheric deposition, rather than being naturally present in soil (Fig. 6D). We present smoothed metal-concentration series with a moving average of 5 data to compare the different metal series and to emphasize their trends.



**Figure 6.** Tree-ring cadmium (A), zinc (B) and arsenic (C) concentrations through time and concentrations of those metals in soil (D).

In the red spruce tree rings, the cadmium concentrations are low until 1881 (background values; Fig. 6A) and then gradually increase until 1987, where the concentrations become almost 4 times higher than the mean background values. The zinc concentrations are relatively low before 1902 (background values; Fig. 6B) and then irregularly increase until 1987, where



the amount of zinc is 1.5 time higher than the mean background values. Finally, the low arsenic concentrations from 1840 to 1933 (background values; Fig. 6C) are followed by two positive shifts: (1) from 1934 to 1957, and (2) from 1973 to 1991. The maximum arsenic concentrations of these two periods reach values as much as 5 times higher than the mean background values. For the Cd, Zn and As series, the high values of the 1980s is followed by a rapid decrease of concentrations between 1988-91 and 2007. The first rise in cadmium, zinc and arsenic tree-ring concentrations generally coinciding with those of sediment cores from lake Tantaré (Alfaro-De La Torre and Tessier, 2002; Perron, 2005) indicates that these two independent archival systems agree in pointing towards anthropogenic accumulation of metals.

The major anthropogenic sources of cadmium and zinc are non-ferrous metal production, fossil fuel combustion, cement production and waste incineration (Nriagu and Pacyna, 1988; Pacyna and Pacyna, 2001). Agriculture (mainly through use of pesticides) and wood treatment chemicals can be added as principal atmospheric sources for arsenic deposition (e.g. Kabata-Pendias and Pendias, 1992; Wang and Mulligan, 2006). The tree-ring increase of cadmium and zinc concentrations between 1900 and 1907 and the small peak of arsenic in 1906 are synchronous with the considerable economic expansion of the beginning of the 20<sup>th</sup> century (Lebel and Roy, 2000). During that period, Québec was one of the most industrialized cities of Canada (Lebel and Roy, 2000). Those years are characterized by the opening of several plants newly installed in the region, such as an aluminum company which started to produce non-ferrous metal in 1902 and a petrochemical plant which began production in 1904 in Shawinigan (Lebel and Roy, 2000). According to the Federal government, this aluminum plant was the fifth most polluting installation in Canada in 2006 (Environment Canada, 2007). Both industries are located ~110 km upwind from the study site. The beginning of the 20<sup>th</sup> century was also regarded as an intense episode of urban and transport development, including railway, and maritime and road transportation (Lebel and Roy, 2000).

The second period of increasing concentrations of cadmium and zinc begins in 1915 and coincides with World War I. At this time, the military base of Valcartier (e.g. demolition range) was built at less than 20 km from the study site and the ammunition production, which contains cadmium and lead, has undergone a strong expansion in the Québec region (Lacoursière et al., 2000; Lebel and Roy, 2000).

The high concentrations of cadmium and zinc, and the increase of arsenic in 1934 are potentially linked to the increased number of manufactures operated to supply the demand of primary and tertiary products during World War II (Lacoursière et al., 2000; Lebel and Roy, 2000), such as the Val Rose ammunition facility built in Valcartier in 1938 (Hix et al., 2004). The

still high tree-ring metal concentrations from 1940s to the end of the 1950s also correspond to the post-war prosperity period (Rioux and Martin, 1971) and the increasing atmospheric emissions from burning of fossil fuels (U.S. EPA, 2000). During these years, the relative importance of the industrial sector in the Quebec province passed from 38% in 1920 to 64% in 1941 (Rioux and Martin, 1971). World War II and the post-war period was also characterized by an important increase in agricultural production (Dauphin, 2002), which resulted in additional use of As-containing pesticide and fungicide. The decreasing tree-ring arsenic concentrations between 1956 and 1972 can be the result of the gradual substitution of As-containing pesticide and fungicide by less toxic products for the environment (Loebenstein, 1994; Reese, 1998). By the mid-1970s, in North America, the use of arsenic was really low comparatively to the previous decades (Loebenstein, 1994; Reese, 1998). Moreover, the 1934 to 1972 portion of the tree-ring arsenic series, including the maximal concentrations occurring in the 1950s and the following decreasing concentrations, is synchronous with the trends observed for arsenic in the paleolimnological profile of lake Tantaré (Couture et al., 2008) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) as related to coal combustion (Gallon et al., 2005). As stated by Loebenstein (1994) and Reese (1998), and as it is observable in the tree-ring arsenic series, arsenic also began to be increasingly used during the early 1980s, when it became a key ingredient in pressure-treated wood.

The last tree-ring increase in zinc concentrations, and the still high cadmium and arsenic values of the 1960 to 1987 period occurred simultaneously with the establishment of many industries emitting air pollutants in the Québec area (e.g. cement work (1955), incinerators (1972 and 1976) and petroleum refinery (1971)) and in the Quebec province (e.g. lead, zinc and tin smelter (1955) and international refinery of copper and precious metals (1963) in Montréal).

The high concentrations of metals in tree rings also reflect the history of fuel combustion in America. The coal combustion increased in the early 20<sup>th</sup> century and was still high between 1940 and 1970 because coal-consuming electric utilities doubled every decade during this period (U.S. EPA, 2000). In the 1950s, coal combustion was partly replaced by oil and natural gas combustion, but even if these sources of energy polluted at a lower rate than coal combustion, they also emitted zinc and cadmium (U.S. EPA, 2000). As the energy demand is still increasing and the industrial sector in America is not slowing down since 1990, we suspect that the decreasing concentrations of the metals for the last two decades is a consequence of more restrictive governmental regulations to limit the emission from the industrial sector (Gouvernement du Québec, 1997). Those regulations, which conducted to improving the combustion technologies, include the implementation of the Clean Air Act (1971), the Asbestos

Mining and Secondary Lead Smelter regulations (1977) and the Canadian Environmental Protection Act (1988) by the federal government. In the province of Quebec, the provincial government applied the Environment Quality Act (1972), the Air Quality Regulation (1979) and the Acid Rain Policy (1984) which set the objectives for reducing SO<sub>2</sub> emissions by 45% between 1980 and 1990 (Gouvernement du Québec, 1997).

## **5. CONCLUSIONS**

The combination of C and O isotope ratios and metal concentrations in growth rings of red spruce trees provides distinct and complementary details needed to depict a consistent reconstruction of the complex air pollution history in the peri-urban region of Quebec City (Table 2). The tree-ring  $\delta^{13}\text{C}$  values and metal concentrations reveal that the years comprised between 1930 and 1990 were the most polluted years of the 1840-2007 period. The Ca/Al ratios of the red spruce trees show that airborne pollution have been accumulating in sufficient amounts to acidify the soil since the 1960. In addition, tree-ring metal indicators reveal an improvement of air quality during the last 10 to 15 years in the Québec area that is the result of enhancement in the control of emissions and the advancements in combustion technologies generated by restrictive environmental regulations. However, as it is demonstrated by the tree-ring  $\delta^{13}\text{C}$  values, potentially phytotoxic emissions, such as NO<sub>x</sub> and particle matter, are still present in sufficient concentration to impact tree and soil geochemistry.

This unique study demonstrates that the complementarity of several geochemical indicators used in combination with soil samples may provide an improved representation of air pollution history in a given region. However, research in physiology and toxicology of trees should be conducted in the future to better understand the responses of trees to various air pollution levels, such as determining potential concentration thresholds before isotope ratios and metal concentrations change in tree rings, or assessing the behavior of tree species in relation to specific air contaminants and soil geochemistry. Furthermore, regional studies using the same proxies on different tree species could lead to an integrated understanding of the air pollution history over large areas.

**Table 2.** Summary of the periods of change for the analyzed indicator series, and interpretation in terms of historical events and potential sources.

| Tree-ring indicator   |      |      |      | Period of time | Historical events                                       | Pollution sources                                      |
|-----------------------|------|------|------|----------------|---|--|
| $\delta^{13}\text{C}$ | [Cd] | [Zn] | [As] |                |   |  |
|                       | x    | x    |      | 1880-1895      | Small economic improvement                              | Wood and coal combustion                               |
|                       | x    | x    | x    | 1900-1910      | Economical expansion                                    | Industrial development                                 |
|                       | x    | x    |      | 1914-1918      | World War I   | Increasing production of primary and tertiary products |
| x                     | x    | x    | x    | 1930s-2007     | Industrial and urban expansion (including World War II) | Industrial and urban fossil fuel combustion            |
| x                     |      |      |      |                |   | NO <sub>x</sub> emissions (mainly from car exhausts)   |
|                       |      |      | x    | 1930s-50s      | Increase of agricultural production                     | Use of pesticides/fungicides                           |
|                       | x    | x    | x    | 1990           | Implementation of environmental restrictive regulations | Decrease of industrial emissions                       |

## ACKNOWLEDGEMENTS

This research project was financially supported by the Environment & Health Program and the Environmental Geoscience Program of Natural Resources Canada, and by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada. We thank A. Nicault, A. Smirnoff and P. Fournier for their technical assistance, A. Giroux from the MDDEP for allowing us to sample trees in the Tantaré Ecological Reserve. The production of this manuscript benefitted from a constructive pre-submission review by Dr. Jason Ahad. ESS contribution number : 15189.

## REFERENCES

- Alfaro-De La Torre, M. C. and Tessier, A., 2002. Cadmium deposition and mobility in the sediments of an acidic oligotrophic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 3549-3562.
- Alloway, B. J., 1990. *Heavy metals in soils*. Blackie, Glasgow & London/Wiley, New York.
- Amato, I., 1988. Tapping tree rings for the environmental tales they tell. *Anal. Chem.* **60**, 1103A–1107A.
- Andrews, J. A., Siccama, T. G., and Vogt, K. A., 1999. The effect of soil nutrient availability on retranslocation of Ca, Mg and K from senescing sapwood in Atlantic white cedar. *Plant Soil* **208**, 117-123.
- Aznar, J. C., Richer-Lafleche, M., Bégin, C., and Rodrigue, R., 2008. Spatiotemporal reconstruction of lead contamination using tree rings and organic soil layers. *Sci. Total Environ.* **407**, 233-241.
- Barbour, M. M., Schurr, U., Henry, B. K., Wong, S. C., and Farquhar, G. D., 2000. Variation in the oxygen isotope ratio of phloem sap sucrose from castor bean. Evidence in support of the pecllet effect. *Plant Physiol.* **123**, 671-679.
- Bégin, C., Savard, M.M., Marion, J. and Parent, M., 2010. Dendrogéochimie: étude des changements environnementaux reliés à la pollution In S. Payette et L. Filion (ed.), *La dendroécologie : principes, méthodes et applications*. Les presses de l'Université Laval, Quebec City.

- Bélanger, N. 2000. Investigating the long-term influence of atmospheric acid deposition and forest disturbance on soil chemistry and cation nutrient supplies in forested ecosystem of southern Québec. Ph.D. Department, McGill University, Montréal.
- Berger, T. W., Köllensperger, G. and Wimmer, R. 2004. Plant-soil feedback in spruce (*Picea abies*) and mixed spruce-beech (*Fagus sylvatica*) stands as indicated by dendrochemistry. *Plant Soil* **264**, 69-83.
- Bondiotti, E. A., Momoshima, N., Shortle, W. C., and Smith, K. T., 1990. A historical perspective on divalent cation trends in red spruce stemwood and the hypothetical relationship to acidic deposition. *Can. J. For. Res.* **20**, 1850-1858.
- Boulanger, Y. and Arseneault, D., 2004. Spruce budworm outbreaks in eastern Quebec over the last 450 years. *Can. J. For. Res.* **34**, 1035-1043.
- CEC, 1997. Continental Pollutant Pathways: An Agenda for Co-operation to Address Long Range Transport of Air Pollution in North America, *Commission for Environmental Co-operation*, Canada.
- Couture, R. M., Gobeil, C., and Tessier, A., 2008. Chronology of atmospheric deposition of arsenic inferred from reconstructed sedimentary records. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 6508-6513.
- Cutter, B. E. and Guyette, R. P., 1993. Anatomical, chemical, and ecological factors affecting tree species choice in dendrochemistry studies. *J. Environ. Qual.* **22**, 611-619.
- Darrall, N. M., 1989. The effect of air pollutants on physiological processes in plants. *Plant Cell Environ.* **12**, 1-30.
- Da Silveira Lobo Sternberg, L., 1989. Oxygen and hydrogen isotope measurements. In: Linskens, H. F. and Jackson, J. F. Eds.), *Modern methods of plant analysis*. Springer, Berlin.
- Da Silveira Lobo Sternberg, L., Mulkey, S. S., and Wright, S. J., 1989. Ecological interpretation of leaf carbon isotope ratios: influence of respired carbon dioxide. *Ecology* **70**, 1317-1324.
- Dauphin, R., 2002. La croissance de l'économie du Québec au 20e siècle, *Le Québec statistique*. Institut de la statistique du Québec, Gouvernement du Québec, Quebec City.
- DeWalle, D. R., Tepp, J. S., Swistock, B. R., Sharpe, W. E., and Edwards, P. J., 1999. Tree-ring cation response to experimental watershed acidification in West Virginia and Maine. *J. Environ. Qual.* **28**, 299-309.

- Doucet, A., Savard, M. M., Bégin, C., and Smirnoff, A., in press. Tree-ring  $\delta^{15}\text{N}$  values to reconstruct climatic conditions and infer air quality changes at regional scale. Submitted to *Chem. Geol.*
- Elvir, J. A., Wiersma, G. B., Day, M. E., Greenwood, M. S. and Fernandez, I. J. 2006. Effects of enhanced nitrogen deposition on foliar chemistry and physiological processes of forest trees at the Bear Brook Watershed in Maine. *For. Ecol. Manag.* **221**, 207-214.
- Epstein, S., Yapp, C. J., and H., H. J., 1976. The determination of the D/H ratio of non-exchangeable hydrogen in cellulose extracted from aquatic and land plants. *Earth Planet. Sci. Lett.* **30**, 241-251.
- Environment Canada, 2006. National pollutant release inventory. Ottawa, Environment Canada's Green Lane website.
- Environment Canada., 2006. National Pollutant Release Inventory (*online data search*). Federal government, Ottawa.
- Gagen, M., McCarroll, D., Loader, N. J., Robertson, I., Jalkanen, R., and Anchukaitis, K. J., 2007. Exorcising the 'segment length curse': Summer temperature reconstruction since AD 1640 using non-detrended stable carbon isotope ratios from pine trees in northern Finland. *Holocene* **17**, 435-446.
- Gallon, C., Tessier, A., Gobeil, C., and Beaudin, L., 2005. Sources and chronology of atmospheric lead deposition to a Canadian Shield lake: Inferences from Pb isotopes and PAH profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 3199-3210.
- Galloway, J. N. 1995. Acid deposition: Perspectives in time and space. *Water, Air, Soil Pollut.* **85**, 15-24.
- Galloway, J. N., Dianwu, Z., Thomson, V. E., and Chang, L. H., 1996. Nitrogen mobilization in the United States of America and the people's Republic of China. *Atmos. Environ.* **30**, 1551-1561.
- Gouvernement du Québec, 1997. La qualité de l'air au Québec de 1975-1994. Ministère de l'environnement et de la Faune, Quebec City.
- Green, J. W., 1963. Wood cellulose. In: L., W. R. (Ed.), *Methods in carbohydrate chemistry*. Academic Press, New York.
- Guerrieri, M. R., Saurer, M., Siegwolf, R., Waldner, P., and Cherubini, P., 2006. Impact of traffic on  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of needles and annual tree rings of Norway spruce (*Picea abies* L.). *Forest*, 437-445.

- Guerrieri, M. R., Siegwolf, R. T. W., Saurer, M., Jaeggi, M., Cherubini, P., Ripullone, F., and Borghetti, M., 2009. Impact of different nitrogen emission sources on tree physiology as assessed by a triple stable isotope approach. *Atmos. Environ.* **43**, 410-418.
- Guiot, J., Keller, T., and Tessier, L., 1995. Relational database in dendroclimatology and new non-linear methods to analyse the tree response to climate and pollution, *Tree Rings from the Past to the Future (Proceedings of the International Workshop on Asian and Pacific Dendrochronology)*. FFPRI Scientific Report 1, Tsukuba.
- Guiot, J. and Nicault, A., 2010. Méthodes de dendroclimatologie à l'échelle continentale: fonctions de réponse et fonctions de transfert, *La Dendroécologie: Principes, méthodes et applications*. Fillion, S. P. e. L., Ed. Presses de l'Université Laval Québec, Québec.
- Hayeur, G., 2001. Synthèse des connaissances environnementales acquises en milieu nordique de 1970 à 2000, Montréal.
- Hedrich, R., Neimanis, S., Savchenko, G., Felle, H. H., Kaiser, W. M., and Heber, U., 2001. Changes in apoplastic pH and membrane potential in leaves in relation to stomatal responses to CO<sub>2</sub>, malate, abscisic acid or interruption of water supply. *Planta* **213**, 594-601.
- Hix, W. M., Held, B. J., and Pint, E. M., 2004. *Lessons from the North: Canada's Privatization of Military Ammunition Production*. RAND National Defense Research Institut, Santa Monica, CA.
- Holmes, R. L., 1992. *Dendrochronology program library, version 1992-1*. Laboratory of Tree-Ring Research, University of Arizona, Tucson.
- Houle, D., Duchesne, L., Moore, J. D., Richer Laflèche, M., and Ouimet, R., 2002. Soil and tree-ring chemistry response to liming in a sugar maple stand. *J. Environ. Qual.* **31**, 1993-2000.
- Husar, R., 1994. Sulphur and nitrogen emission trends for the United States: An application of the materials flow approach. In: Simonis, R. U. A. a. U. E. (Ed.), *Industrial Metabolism: Restructuring for Sustainable Development*. United Nations University Press, Tokyo.
- Jedrysek, M. O., Krapiec, M., Skrzypek, G., and Kaluzny, A., 2003. Air-pollution effect and paleotemperature scale versus  $\delta^{13}\text{C}$  records in tree rings and in a peat core (Southern Poland). *Water, Air, Soil Pollut.* **145**, 359-375.
- Kabata-Pendias, A. and H. Pendias, 1992. *Trace Elements in Soils and Plants*. 2nd Ed., CRC Press, Boca Raton, Florida.



- Kaennel, M. and Schweingruber F.H. 1995. Multilingual Glossary of Dendrochronology. Swiss Federal Institute for Forest, Snow and Landscape Research, Birmensdorf. Paul Haupt Publishers, Berne.
- Kuang, Y. W., Wen, D. Z., Zhou, G. Y., Chu, G. W., Sun, F. F., and Li, J., 2008. Reconstruction of soil pH by dendrochemistry of Masson pine at two forested sites in the Pearl River Delta, South China. *Ann. For. Sci.* **65**, 1-7.
- Lacoursière, J., Provencher, J., and Vaugeois, D., 2000. *Canada-Québec - synthèse historique, 1534-2000*. Septentrion, Sillery.
- Lageard, J. G. A., Howell, J. A., Rothwell, J. J., and Drew, I. B., 2008. The utility of *Pinus sylvestris* L. in dendrochemical investigations: Pollution impact of lead mining and smelting in Darley Dale, Derbyshire, UK. *Environ. Pollut.* **153**, 284-294.
- Lebel, J.-M. and Roy, A., 2000. *Québec 1900-2000 : le siècle d'une capitale*, Sainte-Foy.
- Leuenberger, M., Borella, S., Stocker, T., Saurer, M., Siegwolf, R., Schweingruber, F., and Matussek, R., 1998. *Stable isotopes in tree rings as climate and stress indicators*. ETH, Zurich.
- Lipp, J., Trimborn, P., Fritz, P., Moser, H., Becker, B., and Frenzel, B., 1991. Stable isotopes in tree ring cellulose and climatic change. *Tellus, Series B* **43 B**, 322-330.
- Loebenstein, R. J., 1994. The materials flow of arsenic in the United States. U.S. Bureau of Mines Information, USA.
- Lukaszewski, Z., Siwecki, R., Opydo, J., and Zembruski, W., 1988. The effect of industrial pollution on Zinc, Cadmium and Copper concentration in the xylem rings of Scot's pine (*Pinus sylvestris* L.) and in the soil. *Trees* **2**, 1-6.
- Martin, B., Bytnerowicz, A., and Thorstenson, Y. R., 1988. Effects of air pollutants on the composition of stable carbon isotopes,  $\delta^{13}\text{C}$ , of leaves and wood, and on leaf injury. *Plant Physiol.* **88**, 218-223.
- Matussek, R., Günthardt-Goerg, M. S., Saurer, M., and Keller, T., 1992. Seasonal growth,  $\delta^{13}\text{C}$  in leaves and stem, and phloem structure of birch (*Betula pendula*) under low ozone concentrations. *Trees* **6**, 69-76.
- Matussek, R., Günthardt-Goerg, M. S., Schmutz, P., Saurer, M., Landolt, W., and Bucher, J. B., 1998. Response mechanisms of birch and poplar to air pollutants. *Journal of Sustainable Forestry* **6**, 3-22.
- Matzner, E. and Murach, D., 1995. Soil changes induced by air pollutant deposition and their implication for forests in Central Europe. *Water, Air, Soil Pollut.* **85**, 63-76.

- McCarroll, D., 2010. Erratum to D. McCarroll, M. Gagen, N. Loader, I. Robertson, K. Anchukaitis, S. Los, G. Young, R. Jalkanen, A. Kirchhefer, J. Waterhouse (2009), "Correction of tree ring stable carbon isotope chronologies for changes in the carbon dioxide content of the atmosphere", *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 1539-1547 (DOI:10.1016/j.gca.2008.11.041). *Geochim. Cosmochim. Acta*.
- McCarroll, D., Gagen, M. H., Loader, N. J., Robertson, I., Anchukaitis, K. J., Los, S., Young, G. H. F., Jalkanen, R., Kirchhefer, A., and Waterhouse, J. S., 2009. Correction of tree ring stable carbon isotope chronologies for changes in the carbon dioxide content of the atmosphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 1539-1547.
- McCarroll, D. and Loader, N. J., 2004. Stable isotopes in tree rings. *Quaternary Science Reviews* **23**, 771-801.
- McCarroll, D. and Loader, N. J., 2005. 2. Isotopes in tree rings. In: Leng, M. J. (Ed.), *Isotopes in Palaeoenvironmental Research*. Springer, Dordrecht.
- McCarroll, D. and Pawellek, F., 1998. Stable carbon isotope ratios of latewood cellulose in *Pinus sylvestris* from northern Finland: variability and signal-strength. *The Holocene* **8,6**, 675-684.
- McLaughlin, S. B., Andersen, C. P., Edwards, N. T., Roy, W. K. and Layton, P. A. 1990. Seasonal patterns of photosynthesis and respiration of red spruce sapling from two elevations in declining southern Appalachian stands, North Carolina, USA. *Can. J. For. Res.* **20**, 485-495.
- Mihaljevič, M., Zuna, M., Ettlér, V., Chrástný, V., Šebek, O., Stmad, L., and Kyncl, T., 2008. A Comparison of Tree Rings and Peat Deposit Geochemical Archives in the Vicinity of a Lead Smelter. *Water, Air, Soil Pollut.* **188**, 311-321.
- Milford, J. B. and Davidson, C. I., 1985. The sizes of particulate trace elements in the atmosphere. A review. *Journal of the Air Pollution Control Association* **35**, 1249-1260.
- Novak, M., Mikova, J., Krachler, M., Kosler, J., Erbanova, L., Prechova, E., Jackova, I., and Fottova, D., 2010. Radial distribution of lead and lead isotopes in stem wood of Norway spruce: A reliable archive of pollution trends in Central Europe. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 4207-4218.
- Nriagu, J. O. and Pacyna, J. M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* **333**, 134-139.
- Ouellet, M. and Jones, H. G., 1983. Paleolimnological evidence for the long-range atmospheric transport for acidic pollutants and heavy metals into the province of Quebec, eastern Canada. *Can. J. Earth Sci.* **20**, 23-36.

- Pacyna, J. M. and Pacyna, E. G., 2001. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environ. Rev.* **9**, 269-298.
- Payette, S., Fillion, L., and Delwaide, A., 1990. Disturbance regime of a cold temperate forest as deduced from tree-ring patterns: the Tantare Ecological Reserve, Quebec. *Can. J. For. Res.* **20**, 1228-1241.
- Perron, A., 2005. *La mobilité du zinc dans les sédiments de lacs du Bouclier Canadien*. M.Sc. thesis. Université Laval, Institut national de la recherche scientifique (Eau, terre et environnement).
- Reese, R. G. J., 1998. Arsenic: U.S. Geological Survey 1998 Annual Review. U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, USA.
- Reid, N. W., Niki, H., Hastie, D., Shepson, P., Roussel, P., Melo, O., Mackay, G., Drummond, J., Schiff, H., Poissant, L., and Moroz, W., 1996. The Southern Ontario Oxidant Study (SONTOS): Overview and case studies for 1992. *Atmos. Environ.* **30**, 2125-2132.
- Rinne, K. T., Loader, N. J., Switsur, V. R., Treydte, K. S., and Waterhouse, J. S., 2010. Investigating the influence of sulphur dioxide (SO<sub>2</sub>) on the stable isotope ratios ( $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ ) of tree rings. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 2327-2339.
- Rioux, M. and Martin, Y., 1971. L'histoire du développement industriel au Québec, *La Société canadienne française*. Hurtubise HMH, Montreal.
- Saint-Laurent, D., Saint-Laurent, J., Duplessis, P., and Lavoie, L., 2009. Isotopic Record of Lead Contamination in Alluvial Soils and Tree Rings on Recent Floodplains (Southern Québec, Canada). *Water, Air, Soil Pollut.* **209** 451-466.
- Saurer, M., Cherubini, P., and Siegwolf, R., 2000. Oxygen isotopes in tree rings of *Abies alba*: The climatic significance of interdecadal variations. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres* **105**, 12461-12470.
- Saurer, M. and Siegwolf, R., 2007. Human impacts on tree-ring growth reconstructed from stable isotopes. In: Siegwolf, T. E. D. a. R. (Ed.), *Stable Isotopes as Indicators of Ecological Change*. The Netherlands: Academic Press, Amsterdam.
- Savard, M. M., 2010. Tree-ring stable isotopes and historical perspectives on pollution - An overview. *Environ. Pollut.* **158**, 2007-2013.
- Savard, M. M., Bégin, C., Smirnov, A., Marion, J., and Rioux-Paquette, E., 2009. Tree-ring nitrogen isotopes reflect anthropogenic NO<sub>x</sub> emissions and climatic effects. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 604-609.

- Savard, M. M., Bégin, C., and Parent, M., 2002. Are industrial SO<sub>2</sub> emissions reducing CO<sub>2</sub> uptake by the boreal forest? *Geology* **30**, 403-406.
- Savard, M. M., Bégin, C., Parent, M., Marion, J., and Smirnov, A., 2006. 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., Bégin, C., Parent, M., Smirnov, A., and Marion, J., 2004. Effects of Smelter Sulfur Dioxide Emissions: A Spatiotemporal Perspective Using Carbon Isotopes in Tree Rings. *J. Environ. Qual.* **33**, 13-26.
- Savard, M. M., Bégin, C., Smirnov, A., Marion, J., Sharp, Z., and Parent, M., 2005. Fractionation change of hydrogen isotopes in trees due to atmospheric pollutants. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 3723-3731.
- Scheidegger, Y., Saurer, M., Bahn, M., and Siegwolf, R., 2000. Linking stable oxygen and carbon isotopes with stomatal conductance and photosynthetic capacity: A conceptual model. *Oecologia* **125**, 350-357.
- Schulze, E.D., 1989. Air pollution and forest decline in a spruce (*Picea abies*) forest. *Science*, **244**, 776-783.
- Siegwolf, R. T. W., Matyssek, R., Saurer, M., Maurer, S., Günthardt-Goerg, M. S., Schmutz, P., and Bucher, J. B., 2001. Stable isotope analysis reveals differential effects of soil nitrogen and nitrogen dioxide on the water use efficiency in hybrid poplar leaves. *New Phytol.* **149**, 233-246.
- Sternberg, L. D. S. L. and De niro, M. J. D., 1983. Biogeochemical implications of the isotopic equilibrium fractionation factor between the oxygen atoms of acetone and water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 2271-2274.
- Sweet, C. W., Weiss, A., and Vermette, S. J., 1998. Atmospheric deposition of trace metals at three sites near the great lakes. *Water, Air, Soil Pollut.* **103**, 423-439.
- Takagi, M. and Gyokusen, K., 2004. Light and atmospheric pollution affect photosynthesis of street trees in urban environments. *Urban Forestry and Urban Greening* **2**, 167-171.
- Ulrich, B., 1983. Soil acidity and its relation to acid deposition. In: Ulrich, B., Pankrath, J. (Ed.), *Effects of Accumulation of Air Pollutants in Forest Ecosystems*. Reidel, Dordrecht.
- U.S. EPA, 2000. National air pollutant emission trends, 1900 - 1998, North Carolina. 238 pp.
- Wagner, R. and Wagner, E., 2006. Influence of air pollution and site conditions on trends of carbon and oxygen isotope ratios in tree ring cellulose. *Isot. Environ. Health Stud.* **42**, 351-365.

- Wang, S. and Mulligan, C. N., 2006. Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. *Sci. Total Environ.* **366**, 701-721.
- Watmough, S. A., 1997. An evaluation of the use of dendrochemical analyses in environmental monitoring. *Environmental Review* **5**, 181-201.
- Watmough, S. A., 1999. Monitoring historical changes in soil and atmospheric trace metal levels by dendrochemical analysis. *Environ. Pollut.* **106**, 391-403.
- Watmough, S. A. and Hutchinson, T. C., 2003. A comparison of temporal patterns in trace metal concentration in tree rings of four common European tree species adjacent to a Cu-Cd refinery. *Water, Air, Soil Pollut.* **146**, 225-241.
- Wigley, T. M. L., Briffa, K. R., and Jones, P. D., 1984. On the average value of correlated time series with applications in dendroclimatology and hydrometeorology. *Journal of Climate & Applied Meteorology* **23**, 201-213.
- Wise, L. E. and Jahn, E. C., 1952. *Wood chemistry*. American Chemical Society Monograph Series, New York.
- Wu, S., Zhou, S., Li, X., Johnson, W. C., Zhang, H., and Shi, J., 2010. Heavy-metal accumulation trends in Yixing, China: An area of rapid economic development. *Environmental Earth Sciences* **61**, 79-86.
- Young, G. H. F., McCarroll, D., Loader, N. J., and Kirchhefer, A. J., 2010. A 500-year record of summer near-ground solar radiation from tree-ring stable carbon isotopes. *Holocene* **20**, 315-324.
- Zayed, J., Loranger, S., and Kennedy, G., 1992. Variations of trace element concentrations in red spruce tree rings. *Water, Air, Soil Pollut.* **65**, 281-291.



### **3.4. Article IV – Combining tree-ring carbon, oxygen and lead isotopes and metal concentrations to reconstruct peri-urban atmospheric pollution**

#### **Auteurs :**

L'article IV intitulé « Combining tree-ring carbon, oxygen and lead isotope and metal concentrations to reconstruct peri-urban atmospheric pollution » a été écrit par Annick Doucet, Martine M. Savard, Christian Bégin, Joëlle Marion, Anna Smirnov et Taha B.M.J. Ouarda.

#### **Résumé :**

Cet article compare et intègre différents indicateurs dendrogéochimiques provenant de trois sites d'étude situés le long du Corridor Windsor-Québec dans le but de dessiner un portrait de l'historique de la pollution atmosphérique diffuse des zones périurbaines de la région étudiée. Plus précisément, les séries des rapports isotopiques du carbone ( $\delta^{13}\text{C}$ ), de l'oxygène ( $\delta^{18}\text{O}$ ) et du plomb ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) ainsi que les concentrations en calcium (Ca), en aluminium (Al), en cadmium (Cd) et en plomb (Pb) dans les cernes de croissance des épinettes rouges de la réserve écologique de Tantaré situées en périphérie de la ville de Québec (Qc), des hêtres et des pins de l'Arboretum Morgan situés sur l'île de Montréal (Mtl), ainsi que des hêtres et des thuyas du Parc national des îles-de-la Baie-Georgienne en Ontario (BG) ont été analysés pour la période entre 1840-1880 et 2007.

Les séries des concentrations en Cd et Zn indiquent que les émissions métalliques étaient plus importantes dans les années entre 1960 et 1986, et que l'acidification des sols (tendances des rapports Ca/Al dans les cernes) durant les dernières décennies a sûrement été induit pas les dépôts de  $\text{NO}_x$  et de  $\text{SO}_x$  (tendances des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes). Les concentrations en plomb et les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  dans les cernes des arbres étudiés indiquent que dès 1880 le plomb anthropique provenait principalement de la combustion des charbons du nord-est de l'Amérique du Nord (incluant les sources Canadiennes et Américaines). Avec son introduction au début des années 1920, l'essence avec additifs de plomb est progressivement devenue la principale source des dépôts en plomb, et ce, jusque dans les années 1980.

L'approche statistique appliquée sur les séries isotopiques du carbone et de l'oxygène a permis de séparer les effets induits par les conditions climatiques et de ceux d'influence anthropique. La modélisation des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  a démontré que la pollution diffuse de l'air a causé un enrichissement des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  dans les cernes de tous les arbres, ainsi qu'un

appauvrissement des valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  dans les cernes de trois espèces forestières. La combinaison de ces résultats indique que la pollution atmosphérique diffuse le long du Corridor Windsor-Québec est fortement influencée par les vents dominants provenant du centre-est Américain et se dirigeant vers le nord-est. Ces vents apportent une quantité non négligeable de la pollution émise aux États-Unis le long du Corridor Windsor-Québec (tendance des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  dans les cernes).

Cette étude met en évidence que la dendrogéochimie peut présenter des réponses contrastées du comportement physiologique des arbres faces aux perturbations environnementales et que l'utilisation de plusieurs indicateurs et espèces forestières différentes dans une même étude constitue un outil puissant pour reconstituer l'historique de la pollution atmosphérique dans le contexte complexe des régions périurbaines.

#### **Contribution des auteurs :**

Le terrain, la préparation des échantillons et l'analyse en métaux et les rapports isotopiques du plomb dans les échantillons de bois provenant de tous les sites d'étude et celle des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{15}\text{N}$  des échantillons de bois du site de Québec, l'interprétation des résultats et l'écriture de l'article ont été réalisés par Annick Doucet. Le travail de laboratoire a été supervisé par Mme Smirnoff. Celle-ci a analysé la grande majorité des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes des arbres du site de Montréal et de la Baie-Georgienne. Toutes les étapes mentionnées se sont déroulées sous la supervision du Dr. Savard et du Dr. Bégin. Tous les coauteurs ont révisé et commenté l'article. Des corrections et commentaires majeurs à propos de l'article ont été effectués par le Dr. Savard.

#### **Journal :**

L'article a été soumis à la revue *Geochimica et Cosmochimica Acta*.



**Combining tree-ring carbon, oxygen and lead isotopes and metal concentrations to reconstruct peri-urban atmospheric pollution**

Annick Doucet<sup>a</sup>, Martine M. Savard<sup>b\*</sup>, Christian Bégin<sup>b</sup>, Joëlle Marion<sup>a</sup>, Anna Smirnoff<sup>b</sup>, Taha B.M.J. Ouarda<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement, 490 rue de la Couronne, Québec (QC), G1K 9A9, Canada

<sup>b</sup> Natural Resources Canada, Geological Survey of Canada, 490 rue de la Couronne, Québec (QC), G1K 9A9, Canada

\*Corresponding e-mail address: [msavard@nrcan.gc.ca](mailto:msavard@nrcan.gc.ca)

## ABSTRACT

In this study, we analyzed the tree-ring isotope ratios and metal concentrations of five stands located in three contrasted settings to infer the diffuse air pollution history of the northern part of the Windsor-Quebec City Corridor in Canada. Tree-ring series show that the Cd and Zn accumulation rates were higher between 1960 and 1986 and that the long-term acidification of the soil (Ca/Al series) was likely induced by NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> deposition ( $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  trends as proxy). The Pb concentrations and  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios indicate that the dominant source of lead from 1880 to the 1920s was the combustion of north-eastern American coal, which was succeeded by the combustion of leaded gasoline from the 1920s to the end of the 1980s. Our modelling approach allows separating the climatic and anthropogenic effects on the tree-ring  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  responses. Diffuse air pollution caused an enrichment in  $^{13}\text{C}$  in all stands, and a decrease of the  $\delta^{18}\text{O}$  values only in three of the stands. This study indicates that dendrogeochemistry can show contrasted responses to environmental changes and that the combination of several independent indicators constitutes a powerful tool to reconstruct the air pollution history in the complex context of peri-urban regions.

**Keywords.** Atmospheric pollution; tree rings; stable isotope ratios; metal concentrations; lead isotope ratios; multi-elemental analysis

## 1. INTRODUCTION

The reconstruction of atmospheric pollution is essential to infer past levels of contamination and to evaluate the impact of environmental regulations on forest ecosystem. In North America, the systematic long-term monitoring of air pollutants are generally limited to the last twenty years and restricted to urban areas or rural point-source regions. Several natural archives can be used to palliate to the lack of long-term past records. Some can only infer the contemporary pollution level such as moss (Weiss et al., 1999) or lichens (Carignan et al., 2002), or have a circumscribed geographical distribution such as glacier ice (e.g. Zheng et al., 2007) and non remobilized lake sediments (e.g. Ouellet and Jones, 1983). Unlike those natural archives, trees are widespread and can provide annual records of air pollution over several decades, even centuries. Trees are suitable to reconstruct historical changes of environmental

perturbations because the metal concentrations and isotopic ratios of their annual rings represent at least partly the chemistry of the environment (air and soil) at the time of their formation (Amato, 1988).

Previous applications of dendrogeochemistry have shown that the long-term modification of the tree-ring carbon ( $\delta^{13}\text{C}$ ), oxygen ( $\delta^{18}\text{O}$ ), nitrogen ( $\delta^{15}\text{N}$ ) and hydrogen ( $\delta^2\text{H}$ ) isotopic values are modulated by environmental conditions, such as climate, tree diseases, land use or air quality, because trees absorb natural and anthropogenic compounds through the same pathways (leaves, bark and roots). The cited dendrogeochemical indicators can also provide insights on the physiological adaptation of trees to those environmental changes. Several studies have been successful to infer long-term trends of point source air pollution (e.g. Freyer, 1979; Sakata and Suzuki, 2000; Savard et al., 2004; Savard et al., 2005; Savard et al., 2006; Wagner and Wagner, 2006; Mihaljevič et al., 2010; Novak et al., 2010), but few studies have addressed the question of diffuse atmospheric pollution as reconstructing environmental changes in such a context constitutes a real challenge (e.g. Bukata and Kyser, 2007; Savard et al., 2009; Savard et al., 2009; Doucet et al., submitted (a)). Among those studies, six have combined several dendrogeochemical indicators to reconstruct the past history of air pollution (Savard et al., 2006; Mihaljevič et al., 2008; Kwak et al., 2009; Novak et al., 2010; Mihaljevič et al., 2011; Doucet et al., submitted (a)). However, only one study has combined multiple indicators to infer the diffuse air-pollution history and a new statistical approach with tree-ring carbon isotopic values to clearly model and separate the effect of climatic conditions from the impact of anthropogenic air pollution (Doucet et al., submitted (a)). This last study has combined metal concentrations (As, Cd, Zn) and isotope ratios ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) of a single tree species and presented a temporal perspective on pollution for a site located at the north-east end of the Windsor-Quebec City Corridor (Canada), one of the three most polluted regions in Canada (Reid et al., 1996). Other pieces of work presented spatial perspectives on pollution for south-eastern Canada, which included the Windsor-Quebec City Corridor, through the geochemical analyses of epiphytic lichens (Carignan et al., 2002) and surface lake sediment (Blais, 1996). Unfortunately, these investigations were limited to one type of contaminant (lead) and cover a short period of time.

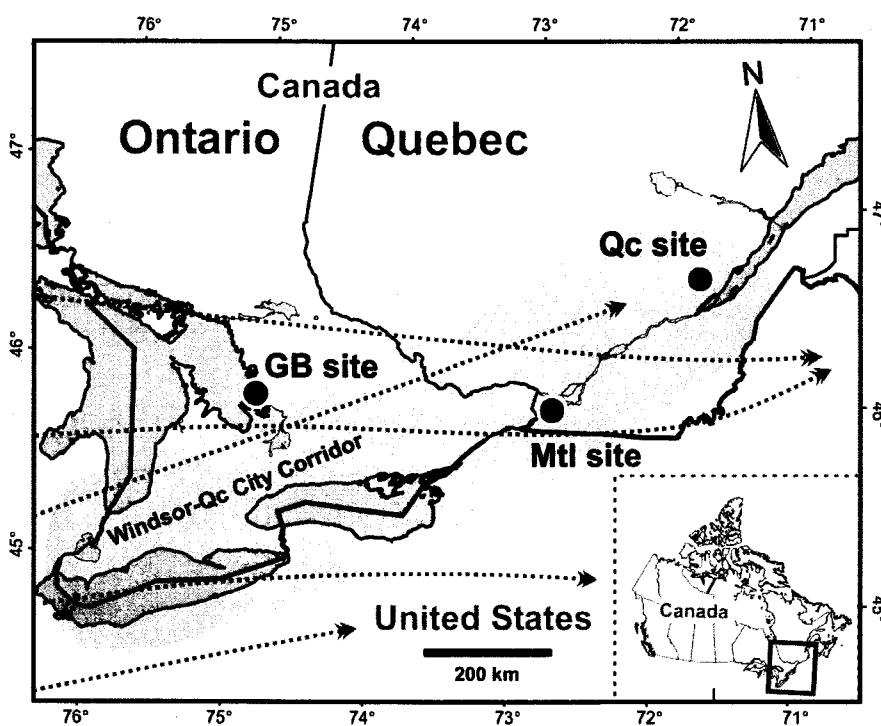
In the present study, we document  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  and  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  values with metal concentrations (Ca/Al, Cd, Zn, Pb) of tree-ring series covering the 1880-2007 period, in four species from two distant sites along the Windsor-Québec Corridor, and integrate and interpret them along with the published multi-indicator dendrogeochemical data set obtained near Québec (Doucet et al., submitted (a-b)). This interspecies dendrogeochemical investigation over

a large geographic area is aiming at assessing if tree-ring geochemical series can depict contrasted effects for sites with distinct pollution history, and increasing our understanding of the response of various tree species to air pollution.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Selected sites

The three selected sites (Fig. 1) are part of protected areas located in peri-urban areas along the north-east section of the Windsor-Québec Corridor. This industrial axis is highly populated, industrialized and one of the most polluted regions of Canada partly due to its geographical location and population density (Reid et al., 1996).



**Figure 1.** Location of the Québec (Qc), Montréal (Mtl) and Georgian Bay (GB) study sites. Arrows indicate the main directions of cyclones over North America (Irving, 1990.) are part of protected areas located in peri-urban areas along the north-east section of the Windsor-Québec Corridor. This industrial axis is highly populated, industrialized and one of the most polluted regions of Canada partly due to its geographical location and population density (Reid et al., 1996).

The site in the north-eastern end of the Windsor-Québec City Corridor (Qc site) is located 40 km northwest of Québec City at the Tantaré Ecological Reserve (47°04' N, 71°32' W; Fig. 1). This reserve is an area of 1450 hectares that did not undergo forest decline, fire or clear cutting for the last 200 years, but where the dynamic of the forest is characterized by multiple tree-fall events (Payette et al., 1990). The soil of the reserve is a shallow podzol derived from till, deposited on the Canadian Shield. The soil pH varies from a mean of 3.83 in the L-H horizons to 4.48 in the C horizon. Combined data of four meteorological stations of Environment Canada located within a perimeter of 40 km around the Qc site indicate that the surrounding area received a mean total precipitation of 1124 mm annually and an average summer temperature (June to August) of 18°C for the 1880-2007 period. The investigated red spruce trees (*Picea rubens* Sarg.) grow on narrow flat areas along a steep slope (~40°) exposed to the dominant wind (from the southwest). The trees selected for geochemistry are relatively healthy considering their age. They are between 236 and 280 years old and dominant in their stand. However they show loss of the inferior part of their foliage due to their old age and to small outbreaks of spruce budworms.

The site corresponding to the centre of the Windsor-Québec City Corridor (Mtl site) is located 30 km west of downtown Montréal in the Morgan Arboretum (45°25' N, 73°57' W; Fig. 1). The Morgan Arboretum is a protected research facility of the McGill University of 245 hectares located in a low density residential area and between two highways constructed in the 1958-1965 period. The soil pH varies from a mean of 4.41 in the organic horizon to 4.70 in the C horizon. Combined data of five meteorological stations located within a perimeter of 25 km around the Mtl site and of the Adjusted and Homogenized Canadian Climate Data (AHCCD) of Environment Canada indicate that the Mtl site received a mean total precipitation of 975 mm annually and an average summer temperature of 20°C for the 1880-2007 period. American beech trees (*Fagus grandifolia* Ehrh.) growing in a pure beech stand and eastern white pine trees (*Pinus strobus* L.) growing in a mixed coniferous stand were selected for the study. Both stands grow on brunisolic soil derived from sandy alluvial deposits which are part of the St. Lawrence Lowlands physiographic region. The beech (130 to 138 years old) and pine (111 to 143 years old) trees selected for geochemical analyses dominate the surrounding trees, have a healthy appearance and do not show visual signs of decline.

The site representing the western part of the Windsor-Quebec City Corridor (GB site) is located on Beausoleil Island, in the protected area of the Georgian Bay Islands National Park (14 km<sup>2</sup>, 44°52' N, 79°52' W; Fig. 1). Combined data of three meteorological stations located within a perimeter of 95 km around the GB site and of the AHCCD of Environment Canada

indicate that the region received a mean total precipitation of about 1100 mm annually and an average summer temperature of 21°C for the 1880-2007 period. The selected healthy beech trees are between 140 and 149 years old and grow in a pure-stand in the south of the Island. Beech trees grow on brunisolic soil of the St. Lawrence Lowlands geological province. This soil is characterized by a mean pH of 5.11 in the organic horizon and of 6.05 in the C horizon, and could be occasionally submerged during period of high water level. The second selected tree species are the eastern white cedar trees (*Thuja Occidentalis* L.). The cedar trees are between 160 and 180 years old and grow at the south-east of the Island, on gleysolic soil of the Grenville geologic province (Canadian Shield). Because of their high clay content, these soils are poorly drained.

## 2.2. Sampling and sample preparation

Between 11 and 30 trees of each stand were carefully selected and sampled at breast height with a 5 and 12 mm diameter increment borer for dendrochronological purpose (Table 1). Those cores were sanded and measured using standard dendrochronological methods. The COFECHA program was used to verify dating (Holmes, 1992). Among those trees, three specimens of each stand were selected for isotopic and metal concentration analyses. Tree rings from 1880 to 2007 were manually separated at two-year resolution (ring-pair) with clean stainless blades. Exceptionally, tree rings of the Qc site were separated from 1840, and the period from 1880 to 1915 and 1970 to 2007 were annually separated. The corresponding tree rings of the same tree were pooled together for geochemical analyses. Tree-ring subsamples were split into two parts to make isotopic and elemental analyses on the same material. One part was ground with a Wiley mill at 40 mesh and used for analysis of tree-ring  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values. The second part was cut into small pieces of wood and used for the analyses of metal concentrations and lead isotope ratios. Seven wood samples of each tree were first analyzed to ensure that the studied metal and the lead isotope ratios followed similar long-term pattern between the three analyzed trees of each stand. Then the remaining ring-pairs of the three trees were combined for each stand in order to provide sufficient amount of wood for the geochemical analyses.

**Table 1.** Information summary for trees sampled for geochemical analyses.

| Site | Tree species | nb. of trees for dendrochronology/ dendrogeochemistry | EPS | Mean variability (‰) | EPS | Mean variability (‰) |
|------|--------------|---|-----|----------------------|-----|----------------------|
| Qc   | red spruce   | 30/3  | 0.9 | 0.3                  | 0.9 | 0.7                  |
| Mtl  | beech        | 12/3  | 0.8 | 0.4                  | 0.9 | 0.6                  |
|      | pine         | 20/3  | 0.8 | 0.3                  | 0.7 | 0.4                  |
| GB   | beech        | 11/3  | 0.8 | 0.4                  | 0.8 | 0.5                  |
|      | cedar        | 13/3  | 0.9 | 0.3                  | 0.8 | 0.5                  |

### 2.3. Stable isotope analyses

To prevent inter-ring artificial  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  variations caused by fluctuating proportions of wood components, the ground samples were treated to extract cellulose. The treatment involves removal of soluble using a mixture of benzene/methanol (1:1) and acetone. Those steps include bleaching the wood sample with sodium chloride (17%) and acetic acid (10%) for delignification and subsequent alkaline extraction removed hemicelluloses. Wood samples are then soaked in acetic acid, carefully rinsed with demineralized water and dried in oven. Wood samples were analyzed at the Delta-Lab of Natural Resources Canada. In order to determinate the  $\delta^{13}\text{C}$  values of trees, cellulose (0.2 mg) was encapsulated in tin and combusted in an Elemental Analyzer (Carlo Erba, NC 2500) in Continuous Flow with an Isotope Ratio Mass Spectrometer (IRMS; Fisons Prism III). The  $\delta^{13}\text{C}$  values are calibrated relative to the international standards IAEA-NBS19, IAEA-LSVEC and IAEA-CH-6, and the accuracy of the method ( $\pm 0.3\text{‰}$ ) was assessed using the internal standard vanillin. Cellulose samples (0.2 mg) were encapsulated in silver for the analysis of their  $\delta^{18}\text{O}$  values and combusted in a pyrolysis-elemental analyzer online with an IRMS (TC/EA-CF-IRMS; Thermo Finnigan Delta Plus XL). The  $\delta^{18}\text{O}$  values are calibrated relative to the international standards IAEA-C3 and the accuracy of the method ( $\pm 0.3\text{‰}$ ) was assessed using the internal standard sucrose and vanillin. The  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  results are reported in values relative to VPDB and VSMOW respectively. For the three study sites, a total of 1131 wood samples were analyzed for their  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values, and the precision on duplicates was  $\pm 0.1\text{‰}$  for  $\delta^{13}\text{C}$  ( $n = 209$ ) and  $\delta^{18}\text{O}$  ( $n = 101$ ).

The  $\delta^{13}\text{C}$  results were corrected to remove the long-term decline of the  $\delta^{13}\text{C}$  values and the increase of ambient carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) concentrations caused by industrialization (McCarroll and Loader, 2004; McCarroll et al., 2009; McCarroll, 2010). Also, a total of 17 ring-pairs representing parts of the isotopic series showing juvenile effect, such as the assimilation of  $\text{CO}_2$  with depleted isotopic values rejected by plants and soil during the juvenile stage of tree growth, had to be withdrawn (Da Silveira Lobo Sternberg et al., 1989; Duquesnay et al., 1998). Then, each isotopic series was normalized relatively to its average value to minimize inter-tree and interspecies differences potentially induced by metabolic effects. The expressed population signal (EPS; Table 1) representing the short-term inter-tree correlation of results was applied to verify if tree results are representative of the site (Wigley et al., 1984). Finally, the Gleichlaufigkeit parallel agreement (GLK) was used to measure the synchronicity of variations between analyzed parameters (Kaennel and Schweingruber, 1995), whereas the Pearson correlation coefficient ( $r$ ) was used to measure the long-term agreement between the studied series.

#### 2.4. Statistical approach for the treatment of the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ results

Statistical models were built to verify if the variations of the tree-ring  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values of the entire studied period were fully explained by natural causes (climatic conditions). Artificial Neural Network (Guiot et al., 1995; Guiot and Nicault, 2010) was used to built non-linear regression between tree-ring isotopic values and its highest correlated ( $r$ ) meteorological parameters for the oldest period (calibration period), which is assumed to be the least air polluted (1880-81 to 1938-39 for the Mtl and GB sites; 1880-1909 for the Qc site;  $n = 30$ ). The model selection was mainly based on the highest coefficient of determination ( $r^2$ ). The derived equation reproducing the isotopic values based on meteorological conditions for the calibration period is then applied to the recent period (1940-41 to 2006-07 for the Mtl and GB sites; 1910-2007 for the Qc site) to estimate the isotopic values. Deviation between the measured and modelled isotopic values will suggest that natural conditions cannot entirely explain the isotopic trends (given that ecological causes have been previously discarded), but that another factor, such as air pollution, may have influenced the absorption of carbon and oxygen by trees. The Student's t-test (for normally distributed series) and the Wilcoxon signed-ranks test (for non-normally distributed series) has been applied on moving windows of 7 data to identify periods when the deviation between the measured and the modelled series was significant.



## 2.5. Metal concentrations and Pb isotope analyses

The total digestion of wood samples (150-300 mg) involved succession of digestion with nitric and hydrofluoric acid in polytetrafluoroethylene containers. Then, the samples were slowly warmed to concentrate metals that were sometimes present in low concentration in the studied wood. Finally, ultrapure water and nitric acid were added to the digested samples. The metal concentrations and lead isotope ratios of tree rings were performed by inductively coupled plasma–atomic emission spectrometry (ICP-AES; Ca, Al, Zn) and ICP–mass spectrometry (ICP-MS; Cd, Pb, lead isotope ratios) at the INRS-ETE Geochemistry Laboratory. Blank solutions (ultrapure water) and internal standards (pine needles) were placed throughout each analyzed batch of samples to assess the quality of the analyses. The detection limits were 0.04, 0.01 and 0.02 ppm for Ca, Al and Zn respectively, and 0.4 and 0.01 ppb for Cd and Pb, respectively. The precision obtained for Ca, Al and Zn were 2.0, 6.3 and 7.5%, respectively, and 6.3% for Cd and Pb (n = 10). The precision of the lead isotope ratios were better than 0.4% (n = 10).

In order to analyze the portion of metal concentrations and lead isotope ratios bioavailable in soils, partial extraction of lyophilized soil samples were performed. These extractions involved a series of digestions in hydrogen chloride and heating in water bath. After being mixed, the residual solution of soil is analyzed using an ICP-MS at the INRS-ETE laboratory.

Because of the unusually flat patterns of all metal concentrations in cedar trees, these indicators will not be used to reconstruct the atmospheric pollution history of the site. In addition, the red spruce-ring lead isotope concentrations of the Qc site for the period between 1840-41 and 1878-79 were below detection limit, therefore, these results will not be presented here.

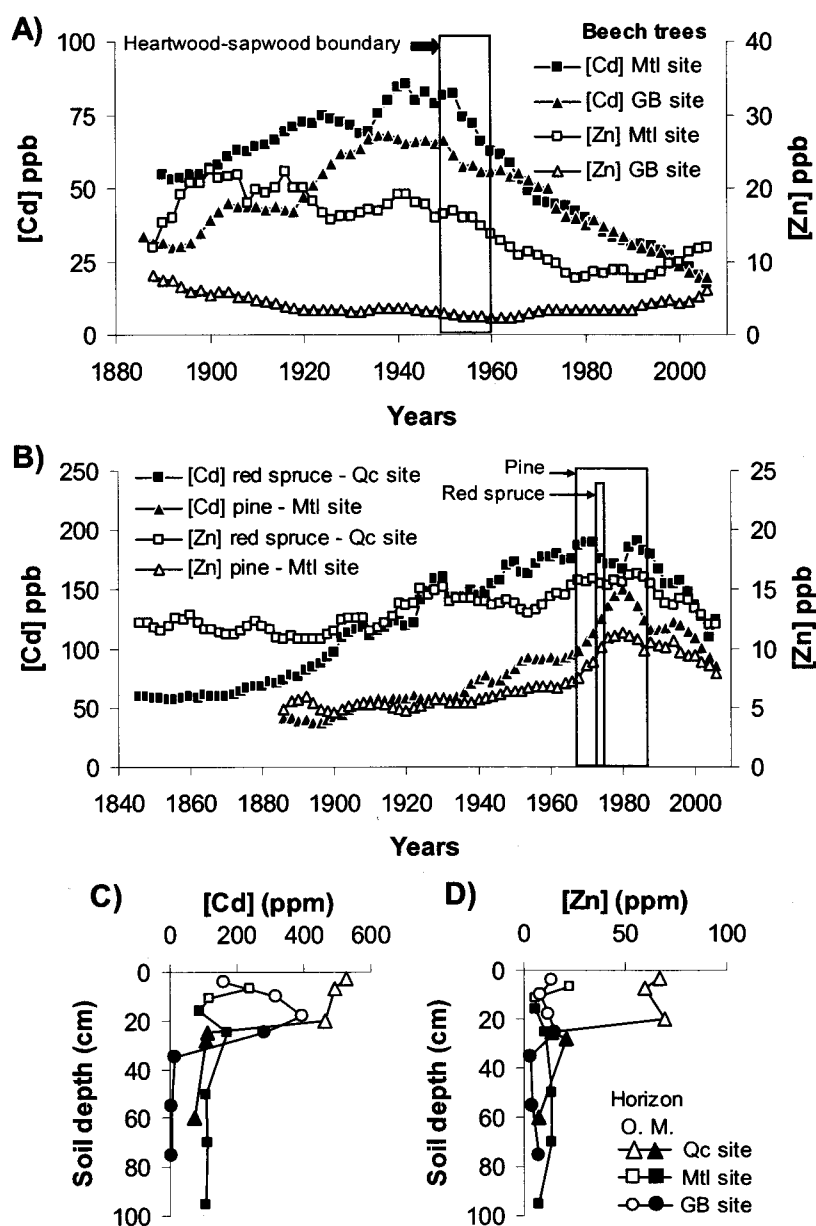
## 3. RESULTS

### 3.1. Metal concentrations and Pb isotope ratios of trees and soils

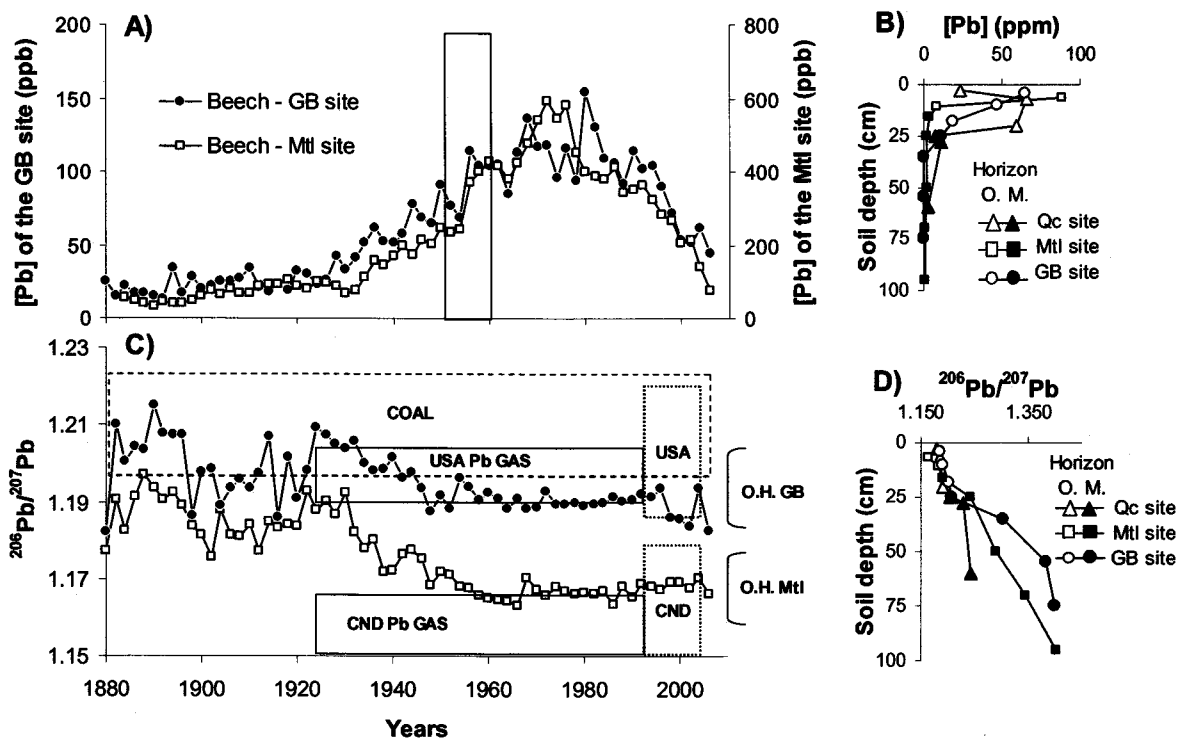
The tree-ring Cd and Zn concentration and Ca/Al series are smoothed with a moving average of 4 ring-pairs in order to emphasize their middle and long-term trends and to ease the inter-tree species comparison. The Cd and Zn concentrations of both beech stands (Mtl and GB sites) show different patterns than the coniferous species (Fig. 2A-B). The latter have Cd concentrations which are slowly increasing since 1880-81, constantly decrease after 1952-53 at the Mtl site and after 1950-51 at the GB site, to reach lower concentrations than those of the

1880-81 in 2006-07. In beech trees of Mtl, the Zn concentrations are decreasing after 1916-17, but in the GB site, they form a flattened pattern. Contrastingly, the Cd and Zn concentrations of red spruce trees (Qc site) began to increase in 1880-81 and reach highest concentrations between 1958-59 and 1984-85, whereas in the pine trees, they start to slowly increase in 1932-33 and augment abruptly in 1968-69 (Fig. 2B). Tree-ring Cd and Zn concentrations decrease rapidly since 1984-85 in both tree species. Finally, soil samples of all sites reveal that Cd and Zn concentrations are more elevated in the first centimetres of soil than in the mineral horizon (Fig. 2C-D).

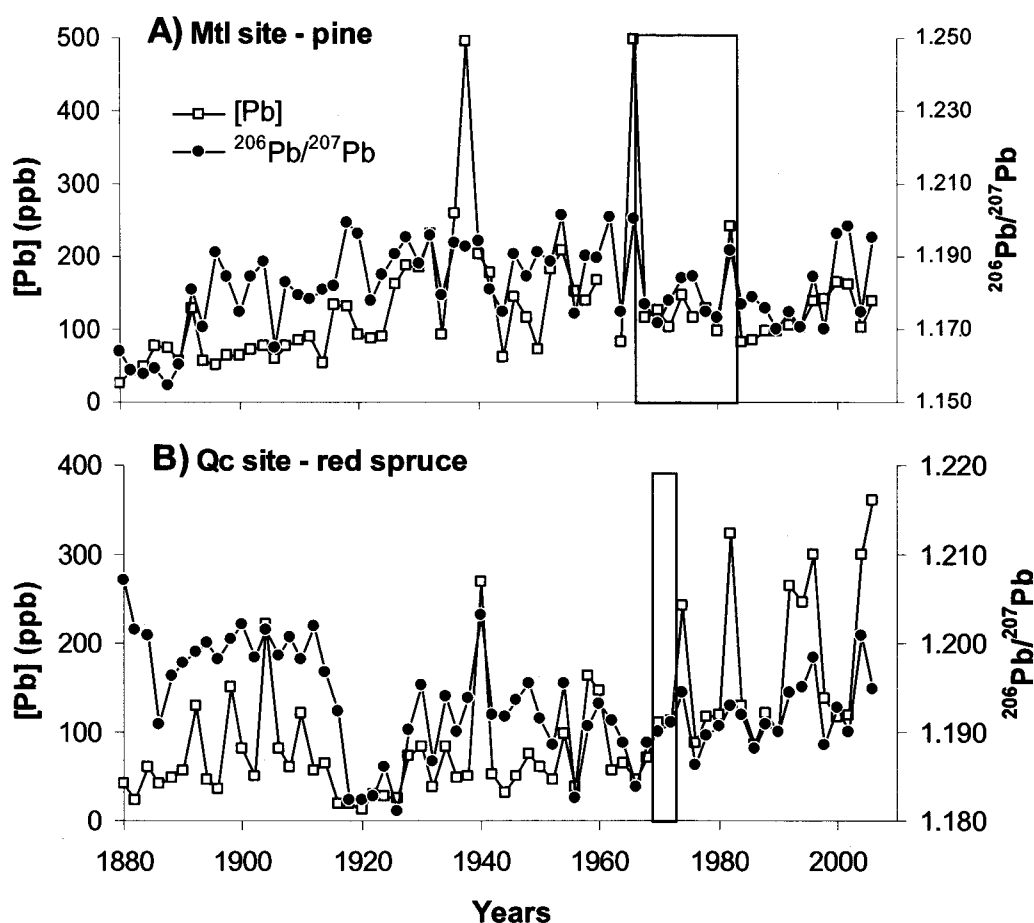
The Pb concentrations of the two beech stands show trends similar to those of the coniferous Cd and Zn values (Fig. 3A). Their Pb concentrations increase after 1934-35, peak between 1970-71 and 1984-85, and then abruptly decrease to 2006-07, where the concentrations become similar to those of the 1940s. The pine of the Mtl site and the red spruce trees of the Qc site reveal different patterns. The Mtl pine Pb concentrations show a gradual long-term increase from 1880-81 to 1930-31, then a rather flat long-term trend, with all along a high variations from one year to the other (Fig. 4A). The Pb concentrations of the Qc trees start to increase from 1884-85 to 1914-15, then, they increase progressively from 1930-31 until 2006-07 and show an irregular up-and-down short-term pattern (Fig. 4B). Again, the soil Pb concentrations of each site are higher in the organic horizon than in the mineral horizon (Fig. 3B).



**Figure 2.** Montréal (Mtl) and Georgian Bay (GB) patterns of Cd and Zn concentrations in beech trees influenced by physiological mechanisms (A); Cd and Zn series in the Québec (Qc) red spruce trees and the Mtl pine trees not influenced by internal mechanisms (B); and Cd (C) and Zn (D) concentrations in soil profiles of the study sites. The tree-ring concentrations series are smoothed with a moving average of 4 ring-pairs and the rectangles indicate the heartwood-sapwood boundary.



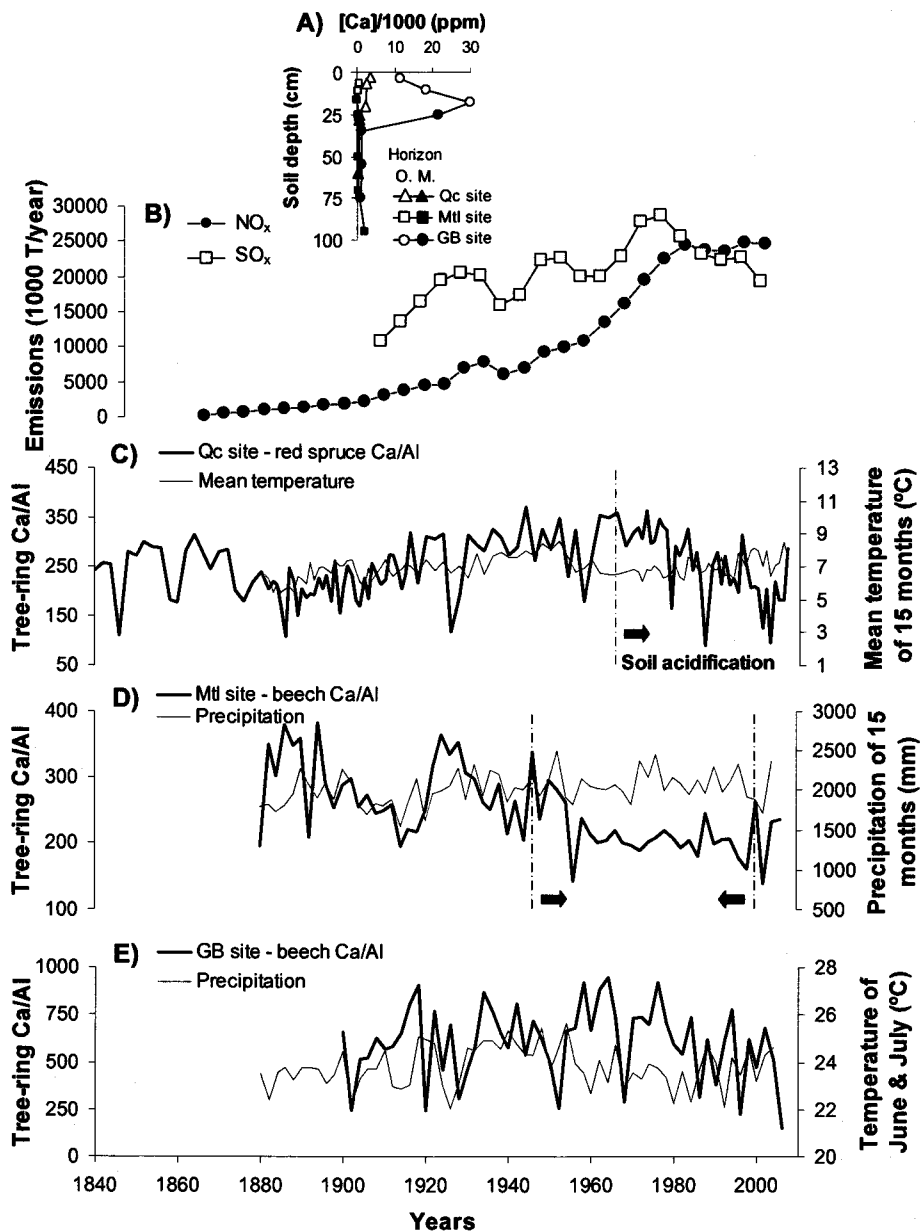
**Figure 3.** Pb concentrations in the Montréal (Mtl) and Georgian Bay (GB) beech trees (A) and in the soil profile of the study sites (B); the rectangle indicates the heartwood-sapwood boundary. The  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios in the Mtl (open squares) and GB (solid circles) beech trees (C) are compared with the  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios of their respective mineral (M.H.) and organic (O.H.) horizons (D), the Canadian (CND) and United States (USA) urban air (Bollhöfer and Rosman, 2001), the American coal combustion (COAL) (Chow and Earl, 1972) and the leaded gasoline in Canada (CND Pb GAS) and in United States (USA Pb GAS) (Sturges and Barrie, 1987).



**Figure 4.** Pb concentrations and  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios in the pine trees of the Montréal site (A) and in the red spruce trees of the Québec site (B). Graphs show short- and long-term positive correlations between the two indicators in each stand. The rectangles indicate the heartwood-sapwood boundaries.

The long-term tree-ring  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  trends of beech trees of the Mtl ( $r = -0.81$ ;  $P < 0.001$ ;  $n = 62$ ) and the GB ( $r = -0.55$ ;  $P < 0.001$ ;  $n = 64$ ) sites are opposite to their Pb concentration patterns (Fig. 3C). The general pattern of their tree-ring  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  is characterized by higher lead ratios for the oldest portion of the studied period (1.19 to 1.22), followed by a decrease in 1924-25 at the GB site and in 1930-31 at the Mtl site. Whereas the  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios are almost the same between the two sites for the period between 1880-81 and 1932-33, the lead ratios of Mtl beech trees become distinctly more depleted (1.17) than trees of GB (1.19) during the subsequent years. In contrast to the beech trees, the  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios of the pine ( $r = 0.56$ ;  $P < 0.001$ ;  $n = 64$ ) and red spruce ( $r = 0.30$ ;  $P < 0.02$ ;  $n = 64$ ) trees follow a long-term trend similar

to their Pb concentrations (Fig. 4). Finally, the soil <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb ratios of the C horizon distinct for all sites gradually converge toward similar ratios near the surface (Fig. 3D).



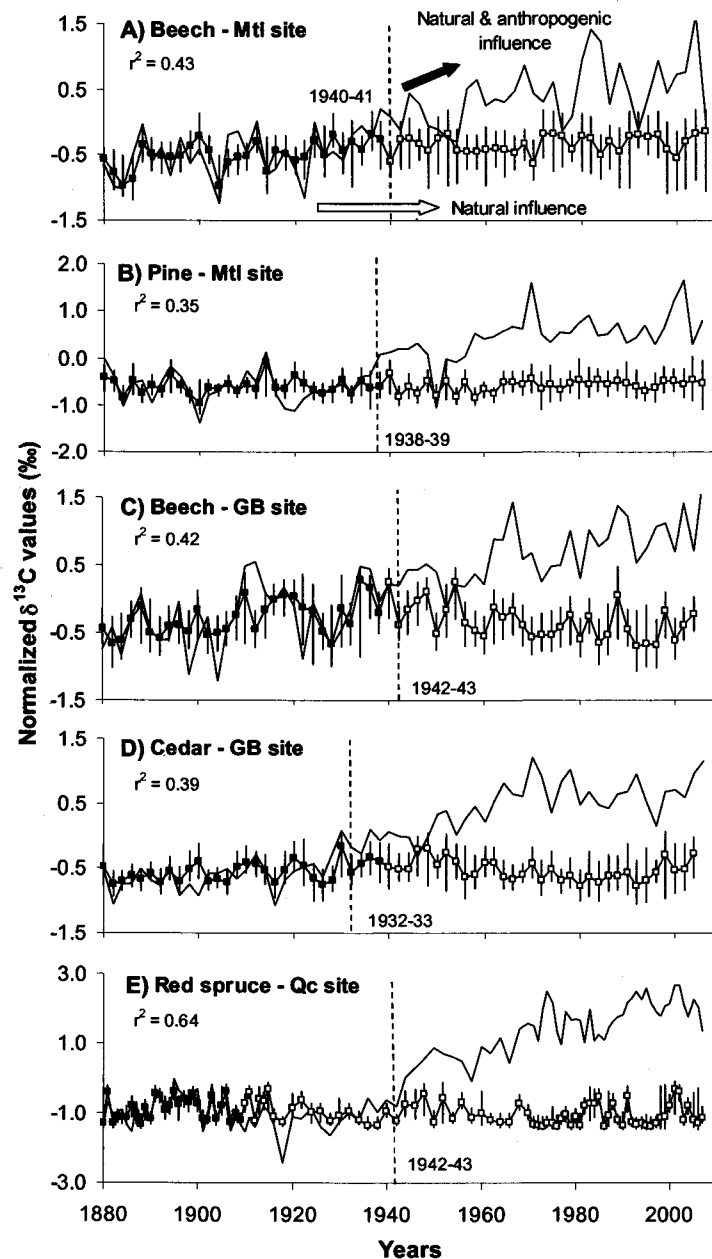
**Figure 5.** Comparison between soil Ca concentrations of each sites (A), North American NO<sub>x</sub> (Husar, 1994; Galloway, 1995; Bélanger, 2000) and SO<sub>x</sub> (Husar, 1994; U.S. EPA, 2000) emissions (B), tree-ring Ca/Al ratios of each studied site (C), and meteorological parameters (temperature and precipitation). The term “15 months” represents the data from June of the last year to August of the current year. The vertical dashed line indicates the inferred soil acidification period.

Calcium concentrations are higher in soil samples of the GB site relatively to the sites of Mtl and Qc, and in the organic horizon comparatively to the mineral horizon at all sites (Fig. 5A). The long-term trend of the Ca/Al ratios in red spruces trees of the Qc site increases from ~250 in 1840-41 to ~350 in 1966-67, and then diminishes to ~200 in 2006-07 (Fig. 5C). The Ca/Al ratios of the beech trees of the Mtl site are characterized by three decreasing periods, each showing a decline of about 150 (Fig. 5D). The first period extends from 1882-83 to 1916-17, the second from 1924-25 to 1940-41, and the last, from 1946-47 to 1972-73. In contrast to the two first decreasing periods, the last one is not followed by positive peak but by a flattened trend. Finally, the beech Ca/Al ratios of the GB site is relatively stable from 1880-81 to 1962-63, then the ratios decrease to ~400 in 2006-07 (Fig. 5E). The beech Ca/Al series of the GB site is characterized by elevated year-to-year variations with an average amplitude of 111, much higher than the Qc and Mtl sites, where the mean amplitude variations were 23 and 22, respectively.

### 3.2. The $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values

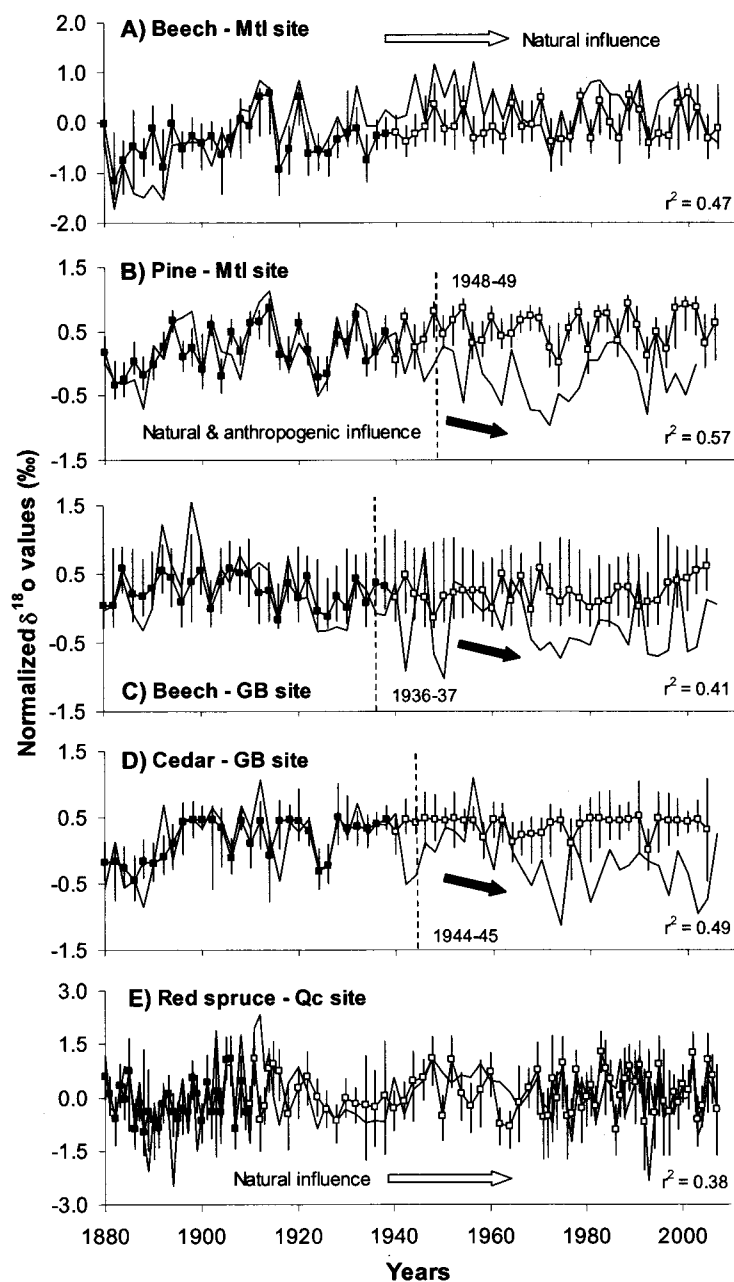
The strong inter-tree correlations between the  $\delta^{13}\text{C}$  values at each of the studied sites confirm that the measured  $\delta^{13}\text{C}$  trends are representative of the site (mean EPS = 0.8; Table 1). In addition, the  $\delta^{13}\text{C}$  long-term patterns of the tree-ring series are similar for the three sites (mean  $r = 0.75$ ). The mean amplitude of the  $\delta^{13}\text{C}$  variations at the three sites is 0.3‰ (Table 1). At every site, the flat trend of the tree-ring  $\delta^{13}\text{C}$  values of the first portion of the series is followed by an increase of the isotopic values; in ~1928-29 at the GB site, in 1938-39 at the Mtl site and in 1944-45 at the Qc site (Fig. 6).

There are also good inter-tree correlations between the  $\delta^{18}\text{O}$  values at each site (mean EPS = 0.8; Table 1). But, in contrast to the  $\delta^{13}\text{C}$  values, the tree-ring  $\delta^{18}\text{O}$  values are similar among tree species of the same site, but not between sites. The mean amplitude of  $\delta^{18}\text{O}$  variations for the three sites is 0.5‰ (Table 1). The  $\delta^{18}\text{O}$  values of the two species growing at the Mtl site increase from 1880-81 to 1914-15 by 2.6‰, then the beech-rings show a relatively stable trend, whereas the pine-rings show a slight decrease from 1934-35 to 1972-73 (Fig. 7A-B). The  $\delta^{18}\text{O}$  values of the beech and cedar trees of the GB site increase from 1880-81 to 1912-13 by 1.7‰, then slightly decrease until 2007 (Fig. 7C-D).



**Figure 6.** Comparison between measured tree-ring  $\delta^{13}\text{C}$  values (thin line) of beech (A) and pine (B) trees of the Mtl site, of beech (C) and cedar (D) trees of the GB site, and of red spruce trees of the Qc site (E), their  $\delta^{13}\text{C}$  calibrated values based on a non-linear regression using meteorological parameters (black squares), and the modelled  $\delta^{13}\text{C}$  values based on this equation (open squares). The estimation errors of the model are graphically represented and the starting point of the visible impact of air pollution on the isotopic values is indicated by the dashed lines. The modelled  $\delta^{13}\text{C}$  values of the Qc trees was previously published in Doucet et al. (submitted).





**Figure 7.** Comparison between measured tree-ring  $\delta^{18}\text{O}$  values (thin line) of beech (A) and pine (B) trees of the Mtl site, of beech (C) and cedar (D) trees of the GB site, and of red spruce trees of the Qc site (E), their  $\delta^{18}\text{O}$  calibrated values based on a non-linear regression using meteorological parameters (black squares), and the modelled  $\delta^{18}\text{O}$  values based on this equation (open squares). The estimation errors of the model are graphically represented and the starting point of the visible impact of air pollution on the isotopic values is indicated by the dashed lines. The modelled  $\delta^{18}\text{O}$  values of the Qc trees was previously published in Doucet et al. (submitted).

Modelling of the tree-ring  $\delta^{13}\text{C}$  values based on their statistical link with meteorological parameters for the period of calibration (1880-81 to 1938-39) show good estimation of the measure isotopic values for stands of the Mtl and GB sites (Table 2; Fig. 6A-D). These models reveal major deviation between the measured and the estimated isotopic values of all stands, where the  $\delta^{13}\text{C}$  values entirely controlled by climatic conditions are lower than the measured values.

**Table 2.** Regression analysis of tree-ring  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values of the 1880-81 to 1938-39 period, with the significant climatic parameters for the Mtl and GB sites.

|                       | Sites | Tree species | $r^2$ of the model | Total precipitation (r)                        | Maximum temperature (r)                      |
|-----------------------|-------|--------------|--------------------|--|--|
| $\delta^{13}\text{C}$ | Mtl   | beech        | 0.43               | annual <sup>1</sup> (rain)<br>(0.41; P < 0.01) | 15 months <sup>2</sup><br>(0.0.34; P < 0.01) |
|                       |       | pine         | 0.35               | annual<br>(-0.46; P < 0.01)                    | no correlated data                           |
|                       | GB    | beech        | 0.42               | annual<br>(0.39; P < 0.01)                     | July<br>(0.44; P < 0.01)                     |
|                       |       | cedar        | 0.39               | 15 months<br>(-0.34; P < 0.1)                  | May-December<br>(0.51; P < 0.01)             |
| $\delta^{18}\text{O}$ | Mtl   | beech        | 0.47               | June-July (rain)<br>(-0.51; P < 0.01)          | annual<br>0.40; P < 0.01                     |
|                       |       | pine         | 0.57               | July (rain)<br>(-0.49; P < 0.01)               | 15 months<br>(0.49; P < 0.01)                |
|                       | GB    | beech        | 0.41               | April-September<br>(-0.28; P > 0.5)            | June<br>(0.30; P < 0.1)                      |
|                       |       | cedar        | 0.49               | March-May (rain)<br>(0.40; P < 0.01)           | 15 months<br>(0.45; P < 0.01)                |

<sup>1</sup>annual: meteorological data from January to December

<sup>2</sup>15 months: meteorological data from June of the precedent year to August of the current year

Modelling of the tree-ring  $\delta^{18}\text{O}$  values with meteorological parameters resulted in high correspondence with measure isotopic values for the calibration period of the Mtl and GB stands (Table 2; Fig. 7A-D). The  $\delta^{18}\text{O}$  values modelled on the basis of climatic parameters alone for the 1940-41 to 2006-07 period match well the measured  $\delta^{18}\text{O}$  values of the Mtl beech trees. The same approach reveals departures between the measured and modelled  $\delta^{18}\text{O}$  values for the Mtl pine trees and the GB beech and cedar trees. For these three sites, the modelled  $\delta^{18}\text{O}$  values

are higher than the measured values. Results and interpretation of the modelling of the red spruce  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values are presented in Doucet et al. (submitted (a)).

## **4. DISCUSSION**

### **4.1. Spatio-temporal trends of metal concentrations and lead isotope ratios**

Long-term Cd and Zn concentrations of beech trees of the Mtl and GB sites are clear examples of trends caused by the physiological process of radial mobility (Okada et al., 1993) (Fig. 2A). The Cd concentrations of both beech stands and the Zn concentrations of the Mtl beech trees reveal a long-term decreasing trend with a more pronounced decline coinciding with their heartwood-sapwood boundary, whereas the Zn concentrations of the GB beech trees do not show any variation over the studied period. Consequently, those concentrations cannot be interpreted in terms of air pollution history. However, as patterns of the Cd concentrations in the Qc red spruce trees and the Mtl pine trees do not present signs of radial mobility or heartwood-sapwood boundary influence, those indicators can be used to reconstruct the metal deposition at the studied sites (Fig. 2B). Those trends indicate a progressive increase in anthropogenic Cd and Zn deposition from the beginning of the 20<sup>e</sup> century that potentially came from several sources developed during the economic expansion periods of the Quebec province (17). The increase of the tree-ring Cd concentrations at the Qc site started in 1902-03 coincides with the development of two important sources of Cd emissions located upwind of the Qc site (~100 km), specifically an aluminum plant and a petrochemical plant that began their production of non-ferrous metals and calcium carbide in 1902 and 1904, respectively. At the Mtl site, tree-ring Cd and Zn concentrations increases are intense in the 1930s, the 1950s and in the 1970s. Each of these periods coincides with the establishment of a plant located less than 40 km around the Mtl site. These sources have been emitting important quantities of Cd and Zn in the air (Environment Canada, 2010) precisely since 1931 (one of the most important world refineries of copper and precious metals), 1955 (lead, zinc and tin smelter) and 1963 (zinc smelter). We therefore propose that the Cd and Zn concentrations in the organic horizon of the three sites are principally due to anthropogenic depositions of the 1930-1985 period. The simultaneous decrease of the tree-ring Cd and Zn at the Qc and the Mtl sites is likely associated to the implementation of restrictive governmental regulations on emissions during the 1970-80s, such as the Clean Air Act (1971), Air Quality Regulation (1979), Canadian Environmental Protection Act (1988) and Acid Rain Policy (1984) (Gouvernement du Québec, 1997).

The third metal investigated here is Pb, a non-essential element for trees that consequently, should present limited effects of radial mobility (Watmough, 1999). This may be particularly true for conifers, which have frequently been suggested to be suitable for dendrogeochemical studies because of their anatomical structure and the consistency of this latter in their tree rings (Lepp, 1975; Legge et al., 1984; Bégin et al., 1999). Several studies have shown the potential of tree-ring Pb concentrations and isotopic series to infer environmental perturbations caused by Pb deposition (Wu and Boyle, 1997; Watmough and Hutchinson, 1999; Bellis et al., 2002; Savard et al., 2002; Savard et al., 2006; Saint-Laurent et al., 2009; Saint-Laurent et al., 2011). Despite these previous observations made for coniferous trees, the comparison between the long-term Pb concentrations of the Mtl pine trees (Fig. 4A) and the Qc red spruce trees (Fig. 4B) highlights some features in those two conifer species that may be related to radial translocation. Firstly, the gradual increase of the Pb concentrations in red spruce trees reflects a typical pattern of radial mobility in tree (Okada et al., 1993; Watmough, 1997). Secondly, the absence of major long-term variations in the pine-rings Pb concentrations could also be associated to a pattern of radial mobility. Then, the disagreement between the red spruce tree-rings Pb concentration trends with what was observed in the paleolimnological profiles from lake Tantaré (Gallon et al., 2005), located in the immediate vicinity of the Qc site, points toward the fact that the tree-ring Pb concentrations do not reflect the historical pollution of the region. Besides, the beech-ring Pb series (Fig. 3A) agree with the paleolimnological profile and make these temporal trends plausible (see further). Moreover the observation that the positive short-term correlation between the Pb concentrations and the  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  series of pine (GLK = 63%;  $P < 0.05$ ;  $n = 63$ ) and red spruce (GLK = 78%;  $P < 0.001$ ;  $n = 64$ ) trees is opposite to what is seen for the beech trees in the GB and Mtl sites. These three observations suggest that the Pb concentrations in the investigated conifer species exert an outward movement of Pb, carrying high  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios from the older rings toward the bark (Hagemeyer and Weinand, 1996; and Bégin et al., 2010). Consequently, the long-term lead composition of the pine and red spruce trees are interpreted to be influenced by internal physiological mechanisms and, therefore, cannot be used to infer the air pollution history of their respective sites.

We consider that the beech trees of the Mtl and GB sites are useful to infer the Pb deposition history because their heartwood-sapwood boundary is not coinciding with a rupture in their Pb concentrations and isotopic series (Fig. 3A-C). Between 1880-81 and 1920s, the increase of tree-ring Pb concentrations and the highest beech-ring  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios of the Mtl and GB sites correspond to the accumulation of a mixture of anthropogenic lead from wood and

north-eastern American coal combustion (Chow and Earl, 1972; Lima et al., 2005) with natural lead from the mineral soil horizon. Effectively, during these decades, the combustion of coal became the main source of energy in north-eastern America (U.S. Energy Information Administration, 2008). We can state that lead deposition of this period did not only come from coal combustion because the air masses of USA ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = \sim 1.22$ ) and Canada ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = \sim 1.15$ ; Sturges and Barrie, 1987; Bollhöfer and Rosman, 2001) have distinct lead isotope signals, which necessarily had to contribute to the local lead load to produce the measured ratios in trees (Fig. 3C). Air masses from United States have likely reached the studied areas because the dominant winds transport the US air masses toward the north-east (CEC, 1997). The subsequent drastic increase of the tree-ring Pb concentrations in the 1930s coincides with lower  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios. These trends reflect the increasing use of leaded gasoline that was introduced in 1923 and prohibited in 1992 in North America (Pacyna et al., 1995). Because the leaded gasoline used in Canada mainly came from Canadian ores, its  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios were lower than those of leaded gasoline from USA, itself having lower isotopic ratios than those of American coal combustion (Fig. 3C) (Sturges and Barrie, 1987; Sturges and Barrie, 1989). Consequently, the increasing use of leaded gasoline was gradually echoed in the tree rings with lower  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios dominating until the end of the 1980s. The years corresponding to the beginning of the decreasing trend of the tree-ring  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios reveal that the impact of leaded gasoline combustion was first visible at the GB site (1924-25) and then at the Mtl site (1930-31). The fact that the beech  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios of the Mtl site are lower than those of the GB site since 1932-33 (Fig. 3C) suggests that the proportion of Pb from USA is higher at the GB site. It has been shown that Pb transported by the dominant winds from USA toward the north-east represent about 72% of the Pb deposited in the southern Ontario, relatively to 60% in the Montréal area (Blais, 1996). Also, the lower beech  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios of the Mtl site can reflect the emissions of Canadian lead by local industries and transportation, namely the international refinery of copper and precious metals (1931) and the two highways 20 and 40 built between 1858 and 1966. Then, the decreasing tree-ring Pb concentrations at the end of the 1970s and in 1980s at the Mtl and GB sites, respectively, represent the progressive phase-out of the leaded gasoline in Canada and the implementation of more restrictive regulations on air emissions by the industrial sector (Gouvernement du Québec, 1997). For the period between 1996-97 and 2006-07, the higher interannual variations of the tree-ring  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios of the GB site relatively to the last fifty years may represent the change in the main sources of Pb. Those variations can reflect a mixture of several Pb sources such as the combustion of north-eastern American coal, the average lead isotope composition from the increasing use of recycled lead-

containing material (Hurst, 2002), or the natural lead from mineral horizon. For the same period, the flat trend of the tree-ring  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios at the Mtl site proposes a more constant and potentially nearest sources of Pb from Canadian sources relative to the GB site. Lead sources in the nearby Mtl area, in addition to the previously cited industrial sources, include a smelter recycling lead batteries which was developed in 1984 at ~27 km from the study site. According to our data, there are no industries emitting as much lead as the one present near the Mtl trees in the vicinity of the GB site. Moreover, the increase of Pb concentrations accompanied by a decrease of the  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios and the convergence to similar ratios in the upper layers of the soil profile of the three sites are other features suggesting the anthropogenic deposition of Pb at the studied sites (Fig. 3B-D).

In this study, we have inferred the history of soil acidification by using the tree-ring Ca/Al series of the investigated sites. In general, decrease in soil pH promotes the leaching of Ca and mobilize inorganic Al in soils, and indirectly in trees (Bondietti et al., 1990; DeWalle et al., 1999; Kuang et al., 2008). In addition, the absorption of Ca and Al by the root system depends on several factors such as soil temperature and moisture, tree physiological behavior, root conditions, etc. (Vanguelova et al., 2007). The interpretation of each tree-ring Ca/Al series was made by comparing those dendrogeochemical series with the North American  $\text{NO}_x$  (Hussar, 1994; Galloway, 1995; Bélanger, 2000) and  $\text{SO}_x$  (Hussar, 1994; U.S. EPA, 2000) emission series, and the meteorological data (temperature and precipitation) (Fig. 5B). This comparison shows that, for the Qc and Mtl studied stands, the portion of the tree-ring Ca/Al series that does not vary with climatic conditions correspond to a decrease of the Ca/Al results and for all studied stands to a period of high air pollution (Fig. 5). This decreasing Ca/Al trend observed in the Qc and Mtl studied trees reflects an acidification of soils that occurs during the 1966-2007 period at the Qc site (Fig. 5C) and 1946-1999 at the Mtl (Fig. 5D). The dendrogeochemical series suggest that the soil acidification was caused by the long-term  $\text{SO}_x$  deposition, mainly emitted from fuel combustion (modelling of the  $\delta^{13}\text{C}$  values; Doucet et al., submitted (a)), and the long-term  $\text{NO}_x$  deposition, mainly emitted by car exhausts (decreasing  $\delta^{15}\text{N}$  values (Doucet et al., submitted (b))). Note that it is possible that acidification of soil has occurred at the BG site but did not modify the concentration of Ca in the beech trees due to the naturally high buffering capacity of the soils at this site (Giasson and Jaouich, 2008) and its abundance in calcium (Dewalle et al., 1999).

#### 4.2. Carbon and Oxygen Isotope ratios

The long-term increase of the  $\delta^{13}\text{C}$  patterns of the Mtl and GB trees is similar to patterns observed in the tree-ring  $\delta^{13}\text{C}$  of the Qc site (Fig. 6). The modelling of the isotopic values with meteorological parameters reveals that the enrichment of the tree-ring  $\delta^{13}\text{C}$  values was not caused by climatic conditions. The similar long-term  $\delta^{13}\text{C}$  patterns in trees of all stands, even if they belong to different tree species and environmental conditions, suggest that the enrichment of the  $\delta^{13}\text{C}$  values is mainly the result of a common external factor. Previous modelling of the red spruce  $\delta^{13}\text{C}$  values of the Qc site has demonstrated that the increase of the isotopic values has been caused by phytotoxic air pollution, mainly the combustion of Canadian fossil fuels (Doucet et al., submitted (a)). Here, modelling allows identifying the 1938-39 to 1942-43 period as the one during which atmospheric pollution first affected the absorption of carbon by trees of all studied stands over the Windsor-Québec Corridor (Fig. 6). However, a bias is included in the natural models of the Mtl and GB sites because their calibration period (1880-81 to 1938-39) likely involves results affected by pollution, as suggested by the tree-ring metal concentrations. We had to use those years because, to be statistically valuable, the calibration period should be based on a minimum of 30 points and the climatic series do not go further in the past. Therefore, if anything, it is possible that the tree rings could have responded to atmospheric emissions at the Mtl and GB sites earlier than the model allows us to deduce.

The modelling of the tree-ring  $\delta^{18}\text{O}$  values by meteorological parameter reveals that climatic conditions are the main drivers of the Mtl beech trees for the entire studied period (Fig. 7A). The same conclusion was drawn for the red spruce  $\delta^{18}\text{O}$  values of the Qc site (Fig. 7E) (Doucet et al., submitted (a)). However, modelling of the  $\delta^{18}\text{O}$  values in pine trees suggests that this species of trees at the Mtl site recorded a  $\delta^{18}\text{O}$  decrease related to air pollution after 1947 (Fig. 7B). Those contrasting results between two tree species of the same location suggest that pine trees are more sensitive to pollution stress than beech trees. This sensitivity could be related to the persistence of the foliage in coniferous trees relative to the foliage of deciduous trees which is renewed each year (Savard et al., 2009). A similar decrease is visible on the modelled  $\delta^{18}\text{O}$  values of GB beech and cedar trees (Fig. 7C-D). For both tree species, the measured isotopic values are lower than the modelled values for a short period after 1942-43 and for a longer interval after 1968-69 in beech trees, and after 1966-67 in cedar trees. Again, the models show the minimal impact that air pollution could have induced on those stands, because the period of calibration possibly includes some tree rings formed during years of exposition to pollutants. The fact that the beech-ring  $\delta^{18}\text{O}$  series of the GB could not entirely be

explained by climatic conditions relatively to the Mtl beech trees can have been caused by higher atmospheric pollution at the GB site, by meteorological data not exactly reflecting the exact climatic conditions of the site, as a noticeable distance separates the trees from the meteorological stations, or by different site conditions that made the GB beech trees more sensitive to air pollution than Mtl beech trees.

The year-to-year correlation between meteorological parameters and tree-ring  $\delta^{18}\text{O}$  values of the Qc site suggests that this conifer species is less sensitive to atmospheric contaminants than the Mtl pine trees or that the Qc trees are affected by less atmospheric diffuse pollution than trees of other study sites. This last suggestion is based on the fact that the red spruce trees of the Qc site were the only trees showing interannual correlations between  $\delta^{18}\text{O}$  values and meteorological data that remained significant for several climatic parameters during the entire studied period (Table 3). For the other stands, the high correlations of the calibration interval (1880-81 to 1938-39) were lost during the most intense pollution period (1940-41 to 2006-07) (Table 3).

**Table 3.** Year-to-year correlation between tree-ring  $\delta^{18}\text{O}$  values and meteorological parameters for the calibration (1880-81 to 1938-39) and the modelled (1940-41 to 2006-07) periods based on the GLK coefficient (%).

| Site | Tree species | Meteorological parameter        | Calibration period | Estimated values |
|------|--------------|---------------------------------|--------------------|------------------|
| Qc   | red spruce   | $\text{maxT}^1$ July-Aug.       | 64 <sup>•</sup>    | 62 <sup>•</sup>  |
|      |              | $\text{maxT}$ June to Aug.      | 64 <sup>•</sup>    | 67 <sup>**</sup> |
|      |              | $\text{maxT}$ May to Aug.       | 63 <sup>•</sup>    | 63 <sup>•</sup>  |
|      |              | $\text{meanT}^2$ April to Sept. | 68 <sup>**</sup>   | 66 <sup>**</sup> |
| Mtl  | beech        | $\text{maxT}$ July-Aug.         | -66 <sup>•</sup>   | 61               |
|      |              | Prec. <sup>3</sup> June-Aug.    | -72 <sup>**</sup>  | -55              |
|      |              | Prec. June-Aug.                 | -69 <sup>•</sup>   | -55              |
|      | pine         | Prec. July                      | 79 <sup>**</sup>   | -39              |
|      |              | Prec. April-Sept.               | -69 <sup>•</sup>   | -39              |



| Site | Tree species | Meteorological parameter  | Calibration period | Estimated values  |
|------|--------------|---------------------------|--------------------|-------------------|
| GB   | beech        | Prec. Aug.                | 69 <sup>*</sup>    | 33                |
|      |              | Prec. July-Aug.           | 69 <sup>*</sup>    | 39                |
|      |              | Prec. April-Sept.         | 69 <sup>*</sup>    | 48                |
|      |              | Prec. June-July           | -66 <sup>*</sup>   | -58               |
|      | cedar        | Prec. Aug.                | 76 <sup>**</sup>   | 48                |
|      |              | Prec. annual <sup>4</sup> | 76 <sup>**</sup>   | 55                |
|      |              | Prec. June-Aug.           | 72 <sup>**</sup>   | 55                |
|      |              | Prec. April-Sept.         | 69 <sup>*</sup>    | 45                |
|      |              | Prec. 15 months           | 72 <sup>**</sup>   | -24 <sup>**</sup> |

The negative sign indicates a negative correlation. The GLK coefficients were significant at <sup>\*</sup>P < 0.01 and <sup>\*\*</sup>P < 0.05.

<sup>1</sup><sub>max</sub>T refers to maximum temperature

<sup>2</sup><sub>mean</sub>T refers to mean temperature

<sup>3</sup>Prec. refers to precipitation

<sup>4</sup>Annual refers to data from January to December

<sup>5</sup>15 months refers to data from June of the precedent year to August of the year of interest

In this project, no experiment has been conducted to identify the mechanisms responsible for the tree-ring  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  changes, but we have shown that part of the long-term isotopic pattern is induced by air pollution (modelling of the  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values). According to McLaughlin et al. (1990) and Elvir et al. (2006), the increase of the photosynthetic rate in red spruce and beech trees subjected to elevated N deposition only occurs if an adequate amount of Ca and Mg is supplied to the foliar system. Our dendrogeochemical results show that concentration of Ca in the red spruce and the beech trees declined in the last decades because of the soil acidification induced by elevated  $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_x$  deposition. In addition, the amount of  $\text{SO}_x$  emissions was higher than  $\text{NO}_x$  emissions in North America before the 1980s (Fig. 5A; U.S. EPA, 2000). Consequently, we suggest that the fertilizing role of N in trees may have been counterbalanced by the reduced foliar Ca and the negative effect of  $\text{SO}_x$  (Guerrieri et al., 2011), thereby reducing the assimilation of  $\text{CO}_2$  by trees via lowered stomatal conductance (Martin et al., 1988; Matyssek et al., 1992; Savard et al., 2006; Rinne et al., 2010).

SO<sub>x</sub> emissions can also increase the tree-ring  $\delta^{13}\text{C}$  values by augmenting dark respiration and changing photosynthate allocation and partitioning (Wagner and Wagner, 2006). These response mechanisms to air pollution may have caused the increasing  $\delta^{13}\text{C}$  and the unchanged  $\delta^{18}\text{O}$  values of the Qc red spruce trees and the Mtl beech trees. Possible physiological mechanisms controlling the  $\delta^{18}\text{O}$  values in trees are discussed in Rinne et al. (Rinne et al., 2010), and reasons why these isotopic ratios may change under stress due to pollution are summarized in Savard (2010). Unfortunately, the mechanisms involved in the decrease of the tree-ring  $\delta^{18}\text{O}$  values of three of the five studied stands could not be clearly identified here. However, our observations and modelling confirm that the responses were modified as a function of the type of pollutants emitted and the sensitivity of the tree species.

## 5. CONCLUSIONS

In this study, we have demonstrated that the complementarity of several geochemical indicators analyzed in various tree species and soil samples allows to provide key information on past diffuse air pollution coherent with the industrial history of a broad region. Surprisingly we have observed that the lead concentrations were influenced by some physiological mechanisms (radial mobility) in red spruce and pine trees, whereas their cadmium and zinc concentrations were useful to infer air pollution chronology. Opposite patterns, integrity for lead concentrations but translocation for cadmium and zinc, were observed in the two studied beech stands. The results obtained clearly show that all analyzed indicators cannot be used together in any of the investigated tree species. For that reason we recommend combining several tree species to study past air pollution history, as this approach can provide complementary information to reconstruct the environmental perturbations.

A key highlight of this research is that we have come up with and assessed a new approach to separate the portion of the tree-ring  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values induced by climatic (natural) conditions from the portion caused by the influence of air pollution. The statistical approach allows inferring when the impact of air pollution on trees is significant and, at the different sites, what is the relative sensitivity of trees to air pollutant. The sensitivity seems to vary as a function of tree species, i.e., as a response controlled by physiological mechanisms. In terms of perspective, it is important to mention that the statistical approach could not be applied to metals in tree rings because these indicators harbor complex short-term variations not explainable by climatic conditions (e.g. soil pH). Consequently, the separation of the natural

and anthropogenic trends for these indicators is based on comparison with the early portions of the measured series which are theoretically the least affected by air pollution (background concentrations). Future research on reconstruction of environmental changes should address the specific question of identifying the mechanisms controlling the short-term changes in metal concentration and isotope ratios. Indubitably, the different and complex physiological response of tree species to stress induced by changes in air quality and soil chemistry must be taken into account when reconstructing atmospheric pollution history.

## **ACKNOWLEDGEMENTS**

We thank P. Fournier for their technical assistance, A. Nicault for his constructive comments and pieces of advice, the MDDEP, the McGill University and Parks Canada to allow us to make research at the Tantaré Ecological Reserve, the Montreal Arboretum and the Georgian Bay Islands National Park, respectively. This research project was financially supported by the Environmental Geoscience Program of Natural Resources Canada, Parks Canada and by the Natural sciences and engineering research council of Canada. The production of this manuscript benefitted from a constructive pre-submission review by Dr. Jason Ahad. ESS contribution number : 15188.

## **REFERENCES**

- Amato, I. 1988. Tapping tree rings for the environmental tales they tell. *Anal. Chem.* **60**, 1103A–1107A.
- Bégin, C., Cloutier, J. and Lafèche, M. R. 1999. Analyse dendroécologique et dendrogéochimique de la station forestière expérimentale du bassin du Lac Clair, Duchesnay, Québec (ed. Ministère des ressources naturelles du Québec. Rapport de recherche remis à la Direction de la recherche forestière), Québec, 65.
- Bégin, C., Savard, M. M., Marion, J. and Parent, M. 2010. Dendrogéochimie: étude des changements environnementaux reliés à la pollution. In: *La Dendroécologie: Principes, méthodes et applications*. (ed. S. Payette et L. Filion). Presses de l'Université Laval Québec, Québec, 619-646.

- Bélanger, N., 2000. Investigating the long-term influence of atmospheric acid deposition and forest disturbance on soil chemistry and cation nutrient supplies in forested ecosystem of southern Québec, McGill University.
- Bellis, D. J., McLeod, C. W. and Satake, K. 2002. Pb and  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  isotopic analysis of a tree bark pocket near Sheffield, UK recording historical change in airborne pollution during the 20th Century. *Sci. Total Environ.* **289**, 169-176.
- Bishop, K. and Dambrine, E. 1995. Localisation of tree water uptake in Scots pine and Norway spruce with hydrological tracers. *Can. J. For. Res.* **25** 286-297.
- Blais, J. M. 1996. Using isotopic tracers in lake sediments to assess atmospheric transport of lead in Eastern Canada. *Water, Air, Soil Pollut.* **92**, 329-342.
- Bollhöfer, A. and Rosman, K. J. R. 2001. Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Northern Hemisphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 1727-1740.
- Bondietti, E. A., Momoshima, N., Shortle, W. C. and Smith, K. T. 1990. A historical perspective on divalent cation trends in red spruce stemwood and the hypothetical relationship to acidic deposition. *Can. J. For. Res.* **20**, 1850-1858.
- Bukata, A. R. and Kyser, T. K. 2007. Carbon and nitrogen isotope variations in tree-rings as records of perturbations in regional carbon and nitrogen cycles. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 1331-1338.
- Calvet, R. 2003. Le sol - Propriétés et fonctions : Tome 2 : Phénomènes physiques et chimiques, les fonctions du sol - Applications agronomiques et environnementales. Paris, Dunod.
- Carignan, J., Simonetti, A. and Gariépy, C. 2002. Dispersal of atmospheric lead in northeastern North America as recorded by epiphytic lichens. *Atmos. Environ.* **36**, 3759-3766.
- CEC 1997. Continental Pollutant Pathways: An Agenda for Co-operation to Address Long Range Transport of Air Pollution in North America. In: *Commission for Environmental Co-operation*, Canada, 45.
- Chow, T. J. and Earl, J. L. 1972. Lead isotopes in North American coals. *Science* **176**, 510-511.
- Da Silveira Lobo Stenberg, L., Mulkey, S. S. and Wright, S. J. 1989. Ecological interpretation of leaf carbon isotope ratios: influence of respired carbon dioxide. *Ecology* **70**, 1317-1324.
- Darrall, N. M. 1989. The effect of air pollutants on physiological processes in plants. *Plant Cell Environ.* **12**, 1-30.
- DeWalle, D. R., Tepp, J. S., Swistock, B. R., Sharpe, W. E. and Edwards, P. J. 1999. Tree-ring cation response to experimental watershed acidification in West Virginia and Maine. *J. Environ. Qual.* **28**, 299-309.

- Doucet, A., Savard, M. M., Bégin, C., Marion, J. and Ouarda, T. B. M. J. submitted (a). A multi-proxy approach to detect past atmospheric pollution. *Geochim. Cosmochim. Acta*.
- Doucet, A., Savard, M. M., Bégin, C. and Smirnoff, A. submitted (b). Tree-ring  $\delta^{15}\text{N}$  values to reconstruct climatic conditions and infer air quality changes at regional scale. *Chem. Geol.*
- Duquesnay, A., Breda, N., Stivenard, M. and Dopouey, J. L. 1998. Changes of tree-ring  $\delta^{13}\text{C}$  and water-use efficiency of beech (*Fagus sylvatica* L.) in north-eastern France during the past century. *Plant Cell Environ.* **21**, 565-572.
- Elvir, J. A., Wiersma, G. B., Day, M. E., Greenwood, M. S., and Fernandez, I. J., 2006. Effects of enhanced nitrogen deposition on foliar chemistry and physiological processes of forest trees at the Bear Brook Watershed in Maine. *For. Ecol. Manag.* **221**, 207-214.
- Environment Canada 2010. National Pollutant Release Inventory (*online data search*). Federal government, Ottawa.
- Freyer, H. D. 1979. On the  $^{13}\text{C}$  record in tree rings. Part II. Registration of microenvironmental  $\text{CO}_2$  and anomalous pollution effect. *Tellus* **31**, 308-312.
- Gallon, C., Tessier, A., Gobeil, C. and Beaudin, L. 2005. Sources and chronology of atmospheric lead deposition to a Canadian Shield lake: Inferences from Pb isotopes and PAH profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 3199-3210.
- Galloway, J. N., 1995. Acid deposition: Perspectives in time and space. *Water, Air, Soil Pollut.* **85**, 15-24.
- Giasson, P. and Jaouich, A., 2008. Pédologie, Chapitre 3 : Les Propriétés Chimiques du Sol (livre électronique). In: UQUAM - Département des Sciences de la Terre et de l'Atmosphère (Ed.). hydrohane technologies, Montréal.
- Gouvernement du Québec 1997. La qualité de l'air au Québec de 1975-1994. Ministère de l'Environnement et de la Faune, Québec, 64.
- Guerrieri, R., Mencuccini, M., Sheppard, L. J., Saurer, M., Perks, M. P., Levy, P. *et al.* 2011. The legacy of enhanced N and S deposition as revealed by the combined analysis of  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  in tree rings. *Global Change Biology* **17**, 1946-1962.
- Guiot, J., Keller, T. and Tessier, L. 1995. Relational database in dendroclimatology and new non-linear methods to analyse the tree response to climate and pollution. In: *Tree Rings from the Past to the Future (Proceedings of the International Workshop on Asian and Pacific Dendrochronology)*. FFPRI Scientific Report 1, Tsukuba, 17-23.

- Guiot, J. and Nicault, A. 2010. Méthodes de dendroclimatologie à l'échelle continentale: fonctions de réponse et fonctions de transfert. In: *La Dendroécologie: Principes, méthodes et applications*. Fillion, S. P. e. L., Ed. Presses de l'Université Laval Québec, Québec.
- Hagemeyer, J. and Weinand, T. 1996. Radial distributions of Pb in stems of young Norway spruce trees grown in Pb-contaminated soil. *Tree Physiol.* **16**, 591-594.
- Hurst, R. 2002. Lead Isotopes as Age-sensitive Genetic Markers in Hydrocarbons. 3. Leaded Gasoline, 1923–1990 (ALAS Model). *Environmental Geosciences* **9**, 43-50.
- Husar, R., 1994. Sulphur and nitrogen emission trends for the United States: An application of the materials flow approach. In: Simonis, R. U. A. a. U. E. (Ed.), *Industrial Metabolism: Restructuring for Sustainable Development*. United Nations University Press, Tokyo.
- Irving, P. M. 1990. *Acidic Deposition: Emissions, atmospheric processes and deposition*, The U.S. National Acid Precipitation Assessment Program.
- K. D. Eggemeyer, T. Awad, F. E. Harvey, D. A. Wedin, X. Zhou and Zanner, C. W. 2009. Seasonal changes in depth of water uptake for encroaching trees *Juniperus virginiana* and *Pinus ponderosa* and two dominant C<sub>4</sub> grasses in a semiarid grassland *Tree Physiol.* **29**, 157-169.
- Kaennel, M. and Schweingruber, F. H. 1995. *Multilingual Glossary of Dendrochronology*. CH-8903 Birmensdorf, Paul Haupt Bern.
- Kuang, Y. W., Wen, D. Z., Zhou, G. Y., Chu, G. W., Sun, F. F. and Li, J. 2008. Reconstruction of soil pH by dendrochemistry of Masson pine at two forested sites in the Pearl River Delta, South China. *Ann. For. Sci.* **65**, 1-7.
- Kwak, J.-H., Choi, W.-J., Lim, S.-S. and Arshad, M. A. 2009.  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ , N concentration, and Ca-to-Al ratios of forest samples from *Pinus densiflora* stands in rural and industrial areas. *Chem. Geol.* **264**, 385-393.
- Legge, A. H., Kaufmann, H. C. and Winchester, J. W. 1984. Tree-ring analysis by PIXE for a historical record of soil chemistry response to acidic air pollution. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **3**, 507-510.
- Lepp, N. W. 1975. The potential of tree ring analysis for monitoring heavy metal pollution patterns. *Environ. Pollut.* **9**, 49-61.
- Lima, A. L., Bergquist, B. A., Boyle, E. A., Reuer, M. K., Dudas, F. O., Reddy, C. M. *et al.* 2005. High-resolution historical records from Pettaquamscutt River basin sediments: 2. Pb isotopes reveal a potential new stratigraphic marker. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 1813-1824.

- Martin, B., Bytnerowicz, A. and Thorstenson, Y. R. 1988. Effects of air pollutants on the composition of stable carbon isotopes,  $\delta^{13}\text{C}$ , of leaves and wood, and on leaf injury. *Plant Physiol.* **88**, 218-223.
- Matyssek, R., Gunthardt-Goerg, M. S., Saurer, M. and Keller, T. 1992. Seasonal growth,  $\delta^{13}\text{C}$  in leaves and stem, and phloem structure of birch (*Betula pendula*) under low ozone concentrations. *Trees* **6**, 69-76.
- McCarroll, D. 2010. Erratum to D. McCarroll, M. Gagen, N. Loader, I. Robertson, K. Anchukaitis, S. Los, G. Young, R. Jalkanen, A. Kirchhefer, J. Waterhouse (2009), "Correction of tree ring stable carbon isotope chronologies for changes in the carbon dioxide content of the atmosphere", *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 1539-1547 (DOI:10.1016/j.gca.2008.11.041). *Geochim. Cosmochim. Acta*.
- McCarroll, D., Gagen, M. H., Loader, N. J., Robertson, I., Anchukaitis, K. J., Los, S. *et al.* 2009. Correction of tree ring stable carbon isotope chronologies for changes in the carbon dioxide content of the atmosphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 1539-1547.
- McCarroll, D. and Loader, N. J. 2004. Stable isotopes in tree rings. *Quaternary Science Reviews* **23**, 771-801.
- McLaughlin, S. B., Andersen, C. P., Edwards, N. T., Roy, W. K., and Layton, P. A. 1990. Seasonal patterns of photosynthesis and respiration of red spruce sapling from two elevations in declining southern Appalachian stands, North Caroline, USA. *Can. J. For. Res.* **20**, 485-495.
- Mihaljevič, M., Ettlér, V., Šebek, O., Sracek, O., Kříbek, B., Kyncl, T. *et al.* 2010. Lead Isotopic and Metallic Pollution Record in Tree Rings from the Copperbelt Mining-Smelting Area, Zambia. *Water, Air and Soil Pollution*, 1-12.
- Mihaljevič, M., Ettlér, V., Šebek, O., Sracek, O., Kříbek, B., Kyncl, T. *et al.* 2011. Lead Isotopic and Metallic Pollution Record in Tree Rings from the Copperbelt Mining-Smelting Area, Zambia. *Water, Air and Soil Pollution*, 1-12.
- Mihaljevič, M., Zuna, M., Ettlér, V., Chrástný, V., Šebek, O., Strnad, L. *et al.* 2008. A Comparison of Tree Rings and Peat Deposit Geochemical Archives in the Vicinity of a Lead Smelter. *Water, Air, Soil Pollut.* **188**, 311-321.
- Novak, M., Miková, J., Krachler, M., Kosler, J., Erbanová, L., Prechová, E. *et al.* 2010. Radial distribution of lead and lead isotopes in stem wood of Norway spruce: A reliable archive of pollution trends in Central Europe. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 4207-4218.

- Okada, N., Katayama, Y., Nobuchi, T., Ishimaru, Y. and Aoki, A. 1993. Trace elements in the stems of trees VI. Comparisons of radial distributions among hardwood stems. *Mokuzai Gakkaishi* **39**, 1119-1127.
- Ouellet, M. and Jones, H. G. 1983. Paleolimnological evidence for the long-range atmospheric transport for acidic pollutants and heavy metals into the Province of Quebec, eastern Canada. *Can. J. Earth Sci.* **20**, 23-36.
- Pacyna, J. M., Scholtz, M. T. and Li, Y. F. 1995. Global budget of trace metal sources. *Canadian Journal of Environmental Reviews* **3**, 145-159.
- Payette, S., Filion, L. and Delwaide, A. 1990. Disturbance regime of a cold temperate forest as deduced from tree- ring patterns: the Tantare Ecological Reserve, Quebec. *Can. J. For. Res.* **20**, 1228-1241.
- Reid, N. W., Niki, H., Hastie, D., Shepson, P., Roussel, P., Melo, O. *et al.* 1996. The Southern Ontario Oxidant Study (SONTOS): Overview and case studies for 1992. *Atmos. Environ.* **30**, 2125-2132.
- Rinne, K. T., Loader, N. J., Switsur, V. R., Treydte, K. S. and Waterhouse, J. S. 2010. Investigating the influence of sulphur dioxide (SO<sub>2</sub>) on the stable isotope ratios ( $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ ) of tree rings. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 2327-2339.
- Saint-Laurent, D., Duplessis, P., St-Laurent, J. and Lavoie, L. 2011. Reconstructing contamination events on riverbanks in southern Québec using dendrochronology and dendrochemical methods. *Dendrochronologia* **29**, 31-40.
- Saint-Laurent, D., St-Laurent, J., Duplessis, P. and Lavoie, L. 2009. Isotopic Record of Lead Contamination in Alluvial Soils and Tree Rings on Recent Floodplains (Southern Québec, Canada). *Water, Air, Soil Pollut.* **209** 451-466.
- Sakata, M. and Suzuki, K. 2000. Evaluating possible causes for the decline of Japanese fir (*Abies firma*) forests based on  $\delta^{13}\text{C}$  records of annual growth rings. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 373-376.
- Savard, M. M. 2010. Tree-ring stable isotopes and historical perspectives on pollution - An overview. *Environ. Pollut.* **158**, 2007-2013.
- Savard, M. M., Bégin, C., Marion, J., Aznar, J.-C. and Smirnoff, A. 2009. Air quality changes in an urban region as inferred from tree-ring stable isotopes. In: *Developments in environmental science* (ed. S. V. Krupa). Elsevier.
- Savard, M. M., Bégin, C. and Parent, M. 2002. Are industrial SO<sub>2</sub> emissions reducing CO<sub>2</sub> uptake by the boreal forest? *Geology* **30**, 403-406.



- Savard, M. M., Bégin, C., Parent, M., Marion, J. and Smirnov, A. 2006. 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., Bégin, C., Parent, M., Smirnov, A. and Marion, J. 2004. Effects of Smelter Sulfur Dioxide Emissions: A Spatiotemporal Perspective Using Carbon Isotopes in Tree Rings. *J. Environ. Qual.* **33**, 13-26.
- Savard, M. M., Bégin, C., Smirnov, A., Marion, J. and Rioux-Paquette, E. 2009. Tree-ring nitrogen isotopes reflect anthropogenic NO<sub>x</sub> emissions and climatic effects. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 604-609.
- Savard, M. M., Bégin, C., Smirnov, A., Marion, J., Sharp, Z. and Parent, M. 2005. Fractionation change of hydrogen isotopes in trees due to atmospheric pollutants. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 3723-3731.
- Schulze, E. D. 1989. Air pollution and forest decline in a spruce (*Picea abies*) forest. *Science* **244**, 776-783.
- Sturges, W. T. and Barrie, L. A. 1987. Lead 206/207 isotope ratios in the atmosphere of North America as tracers of US and Canadian emissions. *Nature* **329**, 144-146.
- Sturges, W. T. and Barrie, L. A. 1989. The use of stable lead 206/207 isotope ratios and elemental composition to discriminate the origins of lead in aerosols at a rural site in eastern Canada. *Atmos. Environ.* **23**, 1645-1657.
- U.S. Energy Information Administration 2008. History of Energy in the United States: 1635-2000. U.S. Department of energy, Washington.
- U.S. EPA, 2000. National air pollutant emission trends, 1900 - 1998, North Carolina. 238 pp.
- Wagner, R. and Wagner, E. 2006. Influence of air pollution and site conditions on trends of carbon and oxygen isotope ratios in tree ring cellulose. *Isot. Environ. Health Stud.* **42**, 351-365.
- Watmough, S. A. 1999. Monitoring historical changes in soil and atmospheric trace metal levels by dendrochemical analysis. *Environ. Pollut.* **106**, 391-403.
- Watmough, S. A. and Hutchinson, T. C. 1999. Change in the dendrochemistry of sacred fir close to Mexico City over the past 100 years. *Environ. Pollut.* **104**, 79-88.
- Weiss, D., Shotyk, W., Kramers, J. D. and Gloor, M. 1999. Sphagnum mosses as archives of recent and past atmospheric lead deposition in Switzerland. *Atmos. Environ.* **33**, 3751-3763.
- Wigley, T. M. L., Briffa, K. R. and Jones, P. D. 1984. On the average value of correlated time series with applications in dendroclimatology and hydrometeorology. *Journal of Climate & Applied Meteorology* **23**, 201-213.

- Wu, J. and Boyle, E. A. 1997. Lead in the western North Atlantic Ocean: Completed response to leaded gasoline phaseout. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 3279-3283.
- Zheng, J., Shotyk, W., Krachler, M. and Fisher, D. A. 2007. A 15,800-year record of atmospheric lead deposition on the Devon Island Ice Cap, Nunavut, Canada: Natural and anthropogenic enrichments, isotopic composition, and predominant sources. *Global Biogeochem. Cycles* **21**.

# ***Section***

# ***4***

---

**APPORT À LA RECHERCHE & PERSPECTIVES**



## 4. APPORT À LA RECHERCHE & PERSPECTIVES

De nombreuses études dendrogéochimiques visant à reconstituer l'évolution des variations de différents types de polluants et s'intéressant au comportement physiologique des arbres soumis à la pollution atmosphérique ont été publiées au cours des quatre dernières décennies. Bien que les thématiques abordées dans ces études soient variées, plusieurs avenues sont encore à explorer. De manière générale, les études dendrogéochimiques portent plus fréquemment sur la pollution atmosphérique de source ponctuelle que sur la pollution de source diffuse (Tableau 2). De plus, l'identification de la proportion des indicateurs dendrogéochimiques reflétant les conditions environnementales naturelles, c'est-à-dire la réponse du comportement physiologique des arbres aux conditions climatiques, n'a, à ce jour, jamais été séparée statistiquement de celle induite par les polluants atmosphériques. Par ailleurs, un débat toujours d'actualité dans le domaine de la recherche dendrogéochimique est le potentiel des rapports isotopiques de l'azote en tant qu'indicateur des perturbations du cycle de l'azote dans le sol et que registre des changements de sources d'azote. Ce débat est lié à la mobilité radiale de l'azote dans les cernes de croissance formant l'aubier. Il a été suggéré que le prétraitement du bois pour en extraire les solubles contenant une partie de l'azote mobile permettait de ne garder principalement que l'azote immobile absorbé durant la formation du cerne (Sheppard et Thompson, 2000; Sheppard et Topa, 2002; Elhani et al., 2003; Elhani et al., 2005). Le potentiel de cette approche visant à minimiser l'impact de la mobilité de l'azote sur les tendances temporelles enregistrées dans les cernes ne fait cependant pas l'unanimité dans la communauté scientifique. Finalement, les études analysent régulièrement quelques indicateurs dendrogéochimiques, mais se limitent le plus souvent à une seule espèce arborescente. De plus, ces études combinent rarement les séries de concentrations en métaux dans les cernes à celles des rapports isotopiques du carbone, de l'oxygène ou de l'azote dans les arbres.

À la lumière de ces énoncés, les objectifs du présent projet étaient :

- de tester le potentiel des séries de rapports isotopiques de l'azote dans les arbres en tant qu'indicateur spatio-temporel de l'origine des dépôts de  $\text{NO}_x$  et des perturbations du cycle de l'azote (Article II), tout en vérifiant la nécessité de prétraiter le bois avant d'effectuer les analyses des valeurs isotopiques et des concentrations d'azote dans les cernes (Article I);
- d'évaluer la pertinence de combiner plusieurs indicateurs dendrogéochimiques dans les cernes de différentes espèces arborescentes pour reconstituer l'historique environnemental d'une région (Article III & IV), et;

- de séparer le signal de source naturelle de celui d'origine anthropique dans les séries dendrogéochimiques des arbres (Article III & IV).

L'alliance de ces objectifs visait à reconstituer l'historique de la pollution atmosphérique diffuse des milieux périurbains de la partie nord du Corridor Windsor-Québec, depuis le 19<sup>ème</sup> siècle jusqu'à nos jours. L'étude combinait plusieurs indicateurs dendrogéochimiques, c'est-à-dire les rapports isotopiques du carbone, de l'oxygène, de l'azote et du plomb, ainsi que les concentrations en azote, en aluminium, en arsenic, en calcium, en cadmium, en cuivre, en manganèse, en molybdène, en tellure, en zinc, en antimoine et en plomb dans les cernes de croissance.

#### **4.1. Les isotopes de l'azote dans les cernes comme indicateur des effets de la pollution diffuse dans l'air**

Cette partie de notre étude a d'abord permis de vérifier la nécessité ou non de prétraiter le bois avant l'analyse de son contenu en azote. En ce qui concerne les épinettes rouges et les hêtres, le prétraitement du bois a été jugé inutile puisqu'il ne modifie pas de manière significative les concentrations et les valeurs isotopiques de l'azote. Contrairement aux concentrations en azote dans les arbres, les valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes ont permis de mettre en évidence les possibles changements d'origine anthropique dans le cycle de l'azote, et le cas échéant, de déduire les sources principales d'émissions atmosphériques de  $\text{NO}_x$ . Pour chacun des sites, les valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  élevées dans les cernes précédant les années 1950 pourraient provenir d'un mélange entre les  $\text{NO}_x$  émis lors de la combustion des charbons et l'azote naturellement présent dans le sol. La subséquente décroissance des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les arbres de chacun des sites au cours de la période entre 1950 et 1960 a pu être associée aux rejets de polluants du secteur des transports. L'identification des sources de  $\text{NO}_x$  à partir des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les arbres doit cependant être faite de façon prudente puisqu'une seule étude a analysé les valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  des principales sources d'azote en Amérique du Nord, et ce aux États-Unis (Elliott et al., 2007). Toutefois, la similitude des séries de valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  des épinettes rouges en périphérie de la ville de Québec à celles des hêtres et des pins de la banlieue de Montréal, indique que des facteurs communs, tel que l'accumulation des polluants atmosphériques, principalement des  $\text{NO}_x$  et des  $\text{SO}_x$ , et leur impact sur les activités mycorhiziennes dans le sol, ont influencé les valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes de croissance au cours des dernières décennies. Les séries des rapports isotopiques de l'azote entre les deux sites d'étude sont similaires, et ce, nonobstant les particularités climatiques et microbiologiques

propres à chaque site et les différences physiologiques de chaque peuplement forestier. L'étude confirme donc le potentiel des rapports isotopiques de l'azote dans les arbres pour reconstituer les changements majeurs liés à la pollution atmosphérique, et qui dans certains cas, peuvent s'appliquer à l'échelle régionale.

Le cycle de l'azote étant complexe, plusieurs relations entre les valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes et les différents processus de décomposition de l'azote dans le sol doivent encore être approfondies. Par exemple, puisque cette étude montre que l'acidification des sols a pu se produire conjointement avec une diminution des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes, l'acidification des sols découlant des dépôts anthropiques pourrait-elle avoir eu une incidence sur les rapports isotopiques de l'azote absorbé par l'arbre? La caractérisation des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  des sources potentielles de  $\text{NO}_x$  au Canada devra nécessairement être effectuée afin de pouvoir mieux comprendre les relations existant entre les types atmosphériques des espèces azotées, le cycle de l'azote dans le sol et les valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les arbres.

#### **4.2. Les concentrations en métaux et les isotopes du plomb dans les cernes comme indicateur d'apports anthropiques**

Les concentrations en métaux dans les cernes de croissance constituent sûrement l'indicateur dendrogéochimique le plus utile pour retracer les modifications locales des dépôts métalliques antérieurs. Dans la présente étude, les concentrations en cadmium, zinc et en arsenic dans les cernes des épinettes rouges de la région de Québec, et les concentrations en cadmium et en zinc dans les pins et en plomb dans les hêtres de la région de Montréal ont permis d'identifier des périodes où les émissions atmosphériques étaient plus intenses et de les associer à l'ouverture des principales usines de leur région respective. Tel que mentionné dans la section 2.2.3., les rapports du Ca/Al dans les cernes ont permis d'établir des relations entre les dépôts de certains polluants, tel que les  $\text{NO}_x$  et les  $\text{SO}_x$ , et le lessivage des cations dans le sol. Ainsi, les rapports Ca/Al dans les cernes des arbres ont servi d'indicateurs pour retracer l'historique de l'acidification des sols.

Dans certains cas, l'interprétation des concentrations métalliques dans les cernes s'est avérée complexe puisque le comportement de certains éléments répond aux fonctions physiologiques de l'espèce forestière étudiée ainsi qu'aux conditions climatiques et pédogéochimiques. Dans ce contexte, la mobilité des métaux masque les tendances liées à l'historique des perturbations environnementales qui auraient pu être enregistrées dans les cernes. L'étude de la même espèce arborescente dans des sites ayant des conditions

écologiques et climatiques similaires est recommandée pour effectuer, de manière explicite, une comparaison des patrons de la pollution atmosphérique d'un élément entre plusieurs sites. Tel qu'observé dans ce projet, il est difficile de rencontrer ces conditions lorsque l'étude implique des arbres de plus de 150 ans vivant en périphérie de grands centres urbains. En revanche, la comparaison des patrons de concentrations de 11 métaux différents dans quatre espèces forestières distinctes génère un apport non négligeable de nouvelles connaissances dans le domaine de la dendrogéochimie.

Nos travaux de recherche ont mis en évidence le comportement particulier de certains métaux en fonction de l'espèce arborescente analysée. Tout d'abord, notons que les épinettes rouges ont présenté le nombre plus élevé d'éléments métalliques pouvant servir d'indicateurs environnementaux (Ca/Al, cadmium, zinc et arsenic) que les autres arbres étudiés. De par leur structure anatomique et l'uniformité de cette dernière dans les cernes (Lepp, 1975; Legge et al., 1984; Bégin et al, 1999), il a été fréquemment suggéré que les conifères ont un potentiel plus élevé pour les études dendrogéochimiques que les feuillus. Cet énoncé ne s'est cependant pas avéré vrai dans le cas des pins du site de Mtl qui n'ont présenté que deux métaux pouvant servir à reconstituer les changements environnementaux passés (cadmium et zinc). Surprenamment, cette étude a permis de constater que les concentrations en plomb dans les conifères étudiés n'ont pu représenter les perturbations environnementales ambiantes. Le plomb est pourtant un métal reconnu pour sa faible mobilité radiale dans les arbres puisqu'il est peu soluble, et conséquemment souvent identifié comme un indicateur efficace des perturbations anthropiques (Cutter et Guyette, 1993). Parmi les éléments analysés, les rapports Ca/Al ont été le seul indicateur métallique ayant pu être utilisé pour reconstituer les épisodes de perturbations environnementales survenus à chacun des sites d'étude. Ce projet a démontré qu'aucune des quatre espèces forestières étudiées n'a pu à elle seule fournir plus de quatre indicateurs métalliques capables de reconstituer les patrons de perturbations reliés aux contaminants de source anthropique, et ce, même si un total de 12 éléments a été analysés dans chacun des cinq peuplements investigués. Dans cette étude, c'est la combinaison de l'analyse de plusieurs espèces forestières qui a permis de combler les lacunes qu'aurait engendrées l'utilisation d'une seule espèce. Par conséquent, l'identification des tendances naturelles des éléments dans les cernes de chaque espèce forestière est nécessaire afin de sélectionner judicieusement l'espèce ou la combinaison d'espèces qui permettra aux chercheurs de maximiser leurs chances d'atteindre les objectifs précis de leurs études.

Contrairement aux conifères étudiés, les concentrations et les rapports isotopiques du plomb dans les hêtres n'ont montré aucun signe de mobilité radiale. La combinaison de ces



indicateurs dendrogéochimiques a été très utile pour reconstituer l'histoire de la pollution atmosphérique de la région d'étude puisqu'elle permet d'associer la tendance des dépôts de plomb à son origine. En bref, les concentrations et les valeurs isotopiques du plomb dans les hêtres analysés montrent que les tendances et les sources du plomb sont similaires entre la Baie-Georgienne et Montréal. La composition de l'air a tout d'abord été majoritairement affectée par les rejets de plus en plus élevés de plomb émis lors de la combustion des charbons originaires des États-Unis et du Canada pour la période précédant les années 1920. Le plomb provenant de la combustion des charbons du nord-est américain a ensuite été progressivement dominé par celui originaire de la combustion de l'essence contenant des additifs au plomb qui a atteint des sommets au milieu des années 1970. Cette période a été suivie d'une diminution rapide des concentrations en plomb conséquemment au retrait du marché de l'essence avec additifs au plomb et à la réglementation limitant la quantité de polluants atmosphériques émis par le secteur de l'industrie. L'origine du plomb atmosphérique émis au cours des deux dernières décennies est plus vague. Les rapports dendroisotopiques suggèrent que cette période pourrait avoir été caractérisée par un mélange de plomb provenant de la combustion des charbons et de la consommation de matériel recyclé contenant du plomb d'origines différentes. Le plomb provenant de matériels recyclés a atteint 61% de la production totale de plomb affiné au Canada en 2009 (Panagapko, 2011). Cet amalgame de plomb d'origines diverses pourrait rendre difficile l'identification de l'origine des dépôts de plomb au cours des prochaines décennies. Il est important de noter que les rapports isotopiques du plomb ont été le seul indicateur capable d'identifier clairement la pollution atmosphérique originaire des États-Unis comme étant plus importante au sud-ouest du Corridor Windsor-Québec, confirmant ainsi le rôle des vents dominants sur la distribution régionale des polluants atmosphériques et la qualité de l'air le long de l'axe Windsor-Québec.

#### **4.3. La séparation des effets des conditions naturelles de ceux reliés à la pollution atmosphérique diffuse sur les cernes**

Pour la première fois, une modélisation des valeurs isotopiques du carbone, de l'oxygène, de l'azote et du plomb ainsi que de plusieurs métaux dans les cernes de quatre espèces arborescentes a été tentée dans le but de séparer la portion des valeurs dendrogéochimiques reflétant les conditions naturelles (climatiques) de celles anthropiques (pollution atmosphérique). L'efficacité de l'approche statistique développée dans ce projet est supportée par la reproduction des tendances des valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  des épinettes rouges du site de

Qc et des hêtres du site de Mtl pour la totalité de la période étudiée. Les comportements isotopiques de l'oxygène dans ces arbres ont pu être reproduit pour plus de 125 ans, malgré le fait que l'intervalle couvert incluait la période hautement polluée des années 1930 à 1985, et ce, uniquement à partir de la modélisation des valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  dans les cernes par les paramètres météorologiques de 1880 à 1909 (site de Qc) ou de 1880-81 à 1938-39 (site de Mtl). La modélisation des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  dans les arbres du site de Qc par l'approche statistique développée a d'abord démontré que l'assimilation du carbone par les arbres n'avait pas été uniquement contrôlée par les conditions climatiques au cours du dernier siècle. La modélisation de la portion non expliquée par les conditions climatiques des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  dans les arbres du site de Qc avec les données sur la consommation des combustibles fossiles au Canada a ensuite supporté le fait que la pollution atmosphérique diffuse pouvait avoir été responsable de la modification du comportement physiologique des arbres au cours des dernières décennies. Le comportement similaire des arbres des autres sites à celui des arbres du site de Qc, c'est-à-dire une augmentation de leurs valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  à partir des années entre 1938-39 et 1944-45, a ainsi pu être associée à la présence de la pollution atmosphérique diffuse. Les tendances isotopiques observées chez les arbres, soit une hausse à long terme des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  accompagnée ou non d'une baisse des valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  dans les cernes et d'une diminution potentielle de la concentration en calcium dans le système foliaire en présence de changements de la qualité de l'air, suggère qu'une diminution de la conductance stomatale pourrait être le mécanisme physiologique principalement responsable de ces patrons. Cette approche statistique a aussi démontré qu'il n'est pas nécessaire que l'arbre soit soumis à une pollution de source ponctuelle pour que son comportement physiologique soit modifié.

La modélisation à partir des conditions climatiques des séries de valeurs isotopiques de l'azote et du plomb, ainsi que de celles des concentrations en métaux dans les arbres, n'a malheureusement pas permis de créer des modèles estimant de manière statistiquement valable l'amplitude des variations interannuelles et les tendances à long terme des indicateurs mesurés. Ce résultat suggère qu'un ou plusieurs facteurs influencent plus fortement l'absorption des éléments par les racines que ne le font les conditions climatiques. Il a été démontré par de nombreuses études que l'acidité est l'un des principaux facteurs pouvant influencer la biodisponibilité des métaux contenus dans l'eau du sol (Turpeinen et al., 2000; Dumat et al., 2001; Svete et al., 2001; Badawy et al. 2002). La présente étude a aussi établi que l'acidification des sols, indirectement démontré par les séries des rapports Ca/Al dans les arbres, pouvait se produire conjointement à la baisse des séries de rapports isotopiques de l'azote dans les cernes. Par conséquent, il serait intéressant de vérifier le potentiel de combiner

les séries de paramètres climatiques aux données de pH du sol ou d'un indice d'acidification du sol pour modéliser les concentrations métalliques ne démontrant pas de patrons de mobilité radiale ou de translocation, ainsi que les rapports isotopiques de l'azote dans les cernes.

Dans l'optique de valider l'approche statistique développée dans cette étude, il serait utile de l'appliquer aux valeurs isotopiques dans les cernes des arbres provenant d'un secteur où les données climatiques couvrent la période pré-industrielle et où des mesures de pollution atmosphérique complètes couvrent plusieurs décennies. Ce contexte est très difficile à obtenir en milieu périurbain, mais pourrait être applicable en périphérie de sources ponctuelles pour lesquelles un registre des rejets atmosphériques ou de la production est disponible.

#### **4.4. Les avantages de combiner plusieurs indicateurs dendrogéochimiques**

La combinaison de plusieurs indicateurs dendrogéochimiques de diverses espèces forestières s'est avérée une approche performante pour reconstituer le portrait spatio-temporel général de la pollution atmosphérique diffuse des zones périurbaines du nord de l'Axe industriel Windsor-Québec. En plus d'identifier la succession de plusieurs sources de contaminations atmosphériques à chacun des sites, l'utilisation combinée des indicateurs a indiqué que la pollution atmosphérique entre le sud-est de l'Ontario et le sud-est du Québec suit le patron des vents dominants.

À la lumière des résultats de cette étude, la reconstitution de l'historique de la pollution atmosphérique des sites investigués aurait été très limitée si un seul indicateur environnemental avait été utilisé. Les principaux avantages et inconvénients des indicateurs dendrogéochimiques étudiés sont énumérés dans les paragraphes subséquents.

- Les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  dans les cernes mettent en évidence l'incidence de la pollution atmosphérique sur le comportement physiologique du système foliaire et permettent de déterminer la période au cours de laquelle la pollution atmosphérique est intense. Bien qu'il ait été démontré que les polluants atmosphériques ont un impact phytotoxique sur les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  dans les cernes, cet indicateur ne permet pas d'identifier précisément le type et l'origine des contaminants atmosphériques présents.
- Les valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  dans les cernes d'une même espèce forestière pourraient permettre de comparer l'intensité de la pollution atmosphérique entre des sites aux conditions écologiques similaires. Par contre, l'absence de réponse de certaines espèces à la

présence de contaminants atmosphériques peut limiter la reconstitution de l'historique de la pollution de l'air.

- Les valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les cernes peuvent permettre de distinguer certaines perturbations du cycle de l'azote dans le sol ainsi que les changements de dominance des sources des dépôt de  $\text{NO}_x$ . Toutefois, la complexité du cycle de l'azote et le nombre limité d'études caractérisant les rapports isotopiques des différentes sources d'azote limitent l'interprétation des séries dendrogéochimiques.
- Les valeurs isotopiques du plomb permettent d'identifier les sources principales d'émissions atmosphériques du plomb, mais ce, uniquement dans les espèces forestières pour lesquelles le métal n'est pas influencé par le comportement physiologique de l'arbre.
- Les concentrations en métaux dans les cernes peuvent représenter les changements de leur taux d'accumulation, et pour certains, les changements de l'acidité des sols. Toutefois, les multiples facteurs pouvant influencer les patrons temporels des éléments métalliques dans les arbres, et ce en fonction de l'espèce forestière, de l'âge de l'arbre et de son environnement, rendent parfois difficile l'interprétation des résultats.

Compte tenu des inconvénients susmentionnés, une combinaison de plusieurs indicateurs dendrogéochimiques indépendants apparaît essentielle pour reconstituer un portrait réaliste de la pollution atmosphérique diffuse.

#### **4.5. Perspectives de la recherche en dendrogéochimie**

La dendrogéochimie, c'est-à-dire l'analyse de la composition chimique dans les cernes de croissance dans le but de retracer les patrons de perturbations environnementales, est une approche multidisciplinaire et délicate. Une connaissance approfondie des processus modulant les interactions entre le sol, l'arbre et l'atmosphère est nécessaire pour interpréter judicieusement les séries dendrogéochimiques. Les multiples interactions entre les divers processus édaphiques, physiologiques, écologiques et atmosphériques avec le nombre élevé d'indicateurs dendrogéochimiques sont complexes et souvent encore mal comprises (Bégin et al. 2010; Savard, 2010). L'approche dendrogéochimie, bien qu'elle soit appliquée dans un nombre croissant d'études, demeure une discipline en plein développement dont plusieurs avenues restent à explorer.

Les valeurs isotopiques de l'azote dans les cernes est l'un des récents champs de connaissance utilisé dans les études de la réponse des écosystèmes forestiers aux

perturbations environnementales générées par la pollution atmosphérique. Plusieurs processus impliqués dans la relation entre les variations des valeurs isotopiques de l'azote dans les cernes et le cycle de l'azote sont encore méconnues. À la lumière des résultats obtenus dans ce projet de recherche, une relation entre la diminution des valeurs isotopiques de l'azote dans les cernes et l'acidification du sol pourrait exister. L'approche statistique développée dans cette étude pourrait servir à évaluer la probabilité de cette relation. Ainsi, dans les recherches ultérieures, les valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les arbres pourraient être modélisées à partir des paramètres météorologiques et d'un indice de l'acidification des sols. Des études expérimentales réalisées sur une période prolongée et en milieu naturel pourraient aussi permettre d'évaluer la réaction des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans le bois des arbres soumis à des ajouts de divers polluants, tels que les  $\text{NO}_x$  ou les  $\text{SO}_x$ . À ce jour, une seule expérimentation de ce genre a été réalisée à long terme (1996-2010) en Écosse sur une seule espèce forestière, l'épinette de Sitka (*Picea sitchensis*). Bien que plusieurs groupes de chercheurs travaillent conjointement sur ce site, les études se sont principalement concentrées sur les impacts de la vaporisation des polluants atmosphériques ( $\text{SO}_x$  et  $\text{NO}_x$ ) sur la canopée (ex. Cape et al., 2001; Cape et al., 2010; Chiwa et al., 2004; Sheppard et al., 2001; Sheppard et al., 2008), plus rarement sur le cycle de l'azote dans le sol (Carfrae et al., 2006; Carreira et al., 1997; Sheppard et al., 2004) et qu'une fois sur la géochimie isotopique dans les cernes des arbres (Guerrieri et al., 2011). Une seule étude de ce type a été réalisée dans les forêts boréales nord-américaines (Ontario) et dans une érablière québécoise (2001 à 2003; Moore et Houle, 2009). Toutefois, cette étude a porté sur l'analyse des concentrations en N, en Ca et en Al dans le système foliaire. En outre, les prochaines études pourraient porter sur le développement des méthodes de préparation du bois et des protocoles analytiques de l'azote, dont la faible quantité dans les cernes proportionnellement à celle du carbone génère une incertitude légèrement plus élevée que celle du C et du O dans le bois. De plus, le développement d'un traitement plus agressif que ceux appliqués dans cette étude pourrait permettre l'analyse des valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  dans les espèces dont la composition du bois cause des problèmes analytiques, tels que ceux générés par les thuyas analysés dans ce projet.

Cette étude a démontré que pour chacune des espèces arborescentes sélectionnées, plusieurs éléments n'avaient pu être utilisés pour reconstituer l'historique des perturbations environnementales du site. Par conséquent, il apparaît judicieux de sélectionner avec soin une espèce forestière ou la combinaison de plusieurs espèces en fonction des connaissances du comportement des indicateurs analysés et des objectifs du projet pour optimiser la portée de l'étude dendrogéochimique. Compte tenu des résultats présentés dans cette étude, nous

proposons que les recherches dendrogéochimiques devraient, lorsque possible, utiliser des indicateurs complémentaires tels que la combinaison des valeurs isotopiques et des concentrations en métaux dans les arbres, pour reconstituer de manière plus réaliste et complète la dynamique temporelle et spatiale de la pollution anthropique sur les écosystèmes forestiers. En fonction des connaissances actuelles, une des combinaisons la plus apte à fournir un portrait réaliste de l'histoire de la pollution de l'air est l'étude des concentrations en plomb, en cadmium et en zinc, des rapports calcium/aluminium ainsi que des valeurs isotopiques du carbone, de l'azote et du plomb dans les cernes. Dans les diverses espèces forestières étudiées en dendrogéochimie, l'épinette noire (*Picea mariana* (Mill.) B.S.P.) semble être l'une des espèces les plus aptes en Amérique du Nord à fournir des profils temporels représentant les perturbations anthropiques pour un grand nombre d'indicateurs. Il a été démontré que les séries de concentrations en Ca, en Mn, en Cd et en Pb ainsi que les profils des valeurs isotopiques du carbone, de l'hydrogène et du plomb dans les cernes de l'épinette noire peuvent être représentatifs de l'histoire de la pollution de l'air ou du stress induit par la pollution atmosphérique sur le comportement physiologique de l'arbre (Savard et al., 2002; 2004; 2006). Toutefois, l'utilité des séries de valeurs isotopiques de l'azote dans les cernes de l'épinette noire pour reconstituer les perturbations environnementales est encore à évaluer puisqu'à ce jour, aucune étude n'a été publiée à ce sujet. Ainsi, il est préférable de réaliser des essais analytiques sur la ou les espèces étudiées avant d'effectuer l'ensemble des mesures puisque le comportement de certains indicateurs en fonction de l'espèce est encore inconnu et qu'il peut être influencé par les conditions environnementales variant d'un site à l'autre.

Récemment, la thématique de la reconstitution de la qualité de l'air a été abordée de par l'étude des rapports isotopiques des métaux tels que le cadmium, le zinc, le cuivre, le calcium, le néodyme et le strontium (ex. : Bullen et Bailey, 2005; Drouet et al., 2005; Drouet, 2007; GeaGea et al., 2008). Il est probable que l'intégration des valeurs isotopiques des métaux rarement utilisés dans les études dendrogéochimiques à celles des indicateurs isotopiques et métalliques usuels permette de reconstituer l'histoire de la qualité de l'air d'une manière encore plus précise et complète qu'elle ne l'est présentement.

## BIBLIOGRAPHIE

Cette bibliographie inclut les références citées aux Sections 1, 2 et 4. Elle n'inclut pas les références mentionnées dans a Section 3 (les articles I à IV).

- Aberg, G., Pacyna, J.M., Stray, H. et Skjelkvåle, B.L., 1999. The origin of atmospheric lead in Oslo, Norway, studied with the use of isotopic ratios. *Atmospheric Environment*, 33(20): 3335-3344.
- Alfaro-De La Torre, M.C. et Tessier, A., 2002. Cadmium deposition and mobility in the sediments of an acidic oligotrophic lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(20): 3549-3562.
- Amato, I., 1988. Tapping tree rings for the environmental tales they tell. *Analytical Chemistry*, 60(19): 1103A–1107A.
- Arp, P.A. et Manasc, J., 1988. Red spruce stands downwind from a coal-burning power generator: tree- ring analysis. *Canadian Journal of Forest Research*, 18(2): 251-264.
- Asawasinsopon, R., Prapamontol, T., Prakobvitayakit, O., Vaneesorn, Y., Mangklabruks, A. et Hock, B., 2006. Plasma levels of DDT and their association with reproductive hormones in adult men from northern Thailand. *Science of the Total Environment*, 355(1-3): 98-105.
- Ashenden, T.W., Ashmore, M., Bell, J.N.B., Bignal, K., Binnie, J., Cape, J.N., Caporn, S.J.M., Carroll, J., Davison, A., Hadfield, P., Honour, S., Lawton, K., Moore, S., Power, S. et Shields, C., 2003. Impacts of vehicle emissions on vegetation, *Advances in Transport*, pp. 313-322.
- Au, R. et Tardif, J.C., 2009. Chemical pretreatment of *Thuja occidentalis* tree rings: Implications for dendroisotopic studies. *Canadian Journal of Forest Research*, 39(9): 1777-1784.
- Aznar, J.C., Richer-Lafèche, M. et Cluis, D., 2008. Metal contamination in the lichen *Alectoria sarmentosa* near the copper smelter of Murdochville, Québec. *Environmental Pollution*, 156(1): 76-81.
- Badawy, S.H., Helal, M.I.D., Chaudri, A.M., Lawlor, K. et McGrath, S.P., 2002. Soil solid-phase controls lead activity in soil solution. *Journal of Environmental Quality*, 31(1): 162-167.
- Baes lii, C.F. et McLaughlin, S.B., 1984. Trace elements in tree rings: Evidence of recent and historical air pollution. *Science*, 224(4648): 494-497.

- Battipaglia, G., Marzaioli, F., Lubritto, C., Altieri, S., Strumia, S., Cherubini, P. et Cotrufo, M.F., 2010. Traffic pollution affects tree-ring width and isotopic composition of *Pinus pinea*. *Science of the Total Environment*, 408(3): 586-593.
- Bazzaz, F. and Sombraek, W., 1997. Changements du climat et production agricole. Effets directs et indirects du changement des processus hydrologiques, pédologiques et physiologiques des végétaux. FAO et Polytechnica Paris.
- Beauregard, S.L., Côté, B. et Houle, D., 2010. Application of compositional nutrient diagnosis (CND) to the dendrochemistry of three hardwoods in three geological regions of southern Quebec. *Dendrochronologia*, 28(1): 23-36.
- Bégin, C. et Fillion, L., 1988. Age of landslides along the Grande Riviere de la Baleine estuary, eastern coast of Hudson Bay, Quebec (Canada). *Boreas*, 17(3): 289-299.
- Bégin, C., Cloutier, J. et R.-Laflèche, M. 1999: Analyse dendroécologique et dendrogéochimique de la station forestière expérimentale du bassin du Lac Clair, Duchesnay, Québec. Rapport de recherche remis à la Direction de la recherche forestière, Ministère des ressources naturelles du Québec, 65 p.
- Bégin, C., Savard, M.M., Marion, J. et Parent, M., 2010. Dendrogéochimie: étude des changements environnementaux reliés à la pollution. Dans: S. Payette et L. Fillion (Editor), *La Dendroécologie: Principes, méthodes et applications*. Presses de l'Université Laval Québec, Québec, pp. 619-646.
- Bélanger, N., 2000. Investigating the long-term influence of atmospheric acid deposition and forest disturbance on soil chemistry and cation nutrient supplies in forested ecosystem of southern Québec, McGill University, Montréal, 164 pp.
- Bell, R.L., Graham, A.K. et Roy, D.N., 1998. The significance of air pollution in sugar maple decline. *Forestry Chronicle*, 74(4): 530-532.
- Bellis, D.J., McLeod, C.W. et Satake, K., 2002. Pb and  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  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(1-3): 169-176.
- Berger, T.W., Köllensperger, G. et Wimmer, R., 2004. Plant-soil feedback in spruce (*Picea abies*) and mixed spruce-beech (*Fagus sylvatica*) stands as indicated by dendrochemistry. *Plant and Soil*, 264(1-2): 69-83.
- Bindler, R., Renberg, I., Klaminder, J. et Emteryd, O., 2004. Tree rings as Pb pollution archives? A comparison of  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  isotope ratios in pine and other environmental media. *Science of the Total Environment*, 319(1-3): 173-183.



- Bishop, K. et Dambrine, E., 1995. Localisation of tree water uptake in Scots pine and Norway spruce with hydrological tracers. *Canadian Journal of Forest Research*, 25 286-297.
- Blais, J.R., 1962. Collection and analysis of radial growth data from trees for evidence of past spruce budworm outbreaks. *Forestry Chronicle*, 38: 474-483.
- Blais, J.M., 1996. Using isotopic tracers in lake sediments to assess atmospheric transport of lead in Eastern Canada. *Water, Air, and Soil Pollution*, 92(3-4): 329-342.
- Billings, S.A. et Richter, D.D., 2006. Changes in stable isotopic signatures of soil nitrogen and carbon during 40 years of forest development. *Oecologia*, 148(2): 325-333.
- Bollhöfer, A. et Rosman, K.J.R., 2001. Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Northern Hemisphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(11): 1727-1740.
- Bondietti, E.A., Baes lii, C.F. et McLaughlin, S.B., 1989. Radial trends in cation ratios in tree rings as indicators of the impact of atmospheric deposition on forests. *CAN. J. FOR. RES.*, 19(5): 586-594.
- Bondietti, E.A., Momoshima, N., Shortle, W.C. et Smith, K.T., 1990. A historical perspective on divalent cation trends in red spruce stemwood and the hypothetical relationship to acidic deposition. *Canadian Journal of Forest Research*, 20(12): 1850-1858.
- Boulanger, Y. et Arseneault, D., 2004. Spruce budworm outbreaks in eastern Quebec over the last 450 years. *Canadian Journal of Forest Research*, 34: 1035-1043.
- Boutron, C.F., 1995. Historical reconstruction of the earth's past atmospheric environment from Greenland and Antarctic snow and ice cores. *Environmental Reviews*, 3(1): 1-28.
- Bukata, A.R. et Kyser, T.K., 2007. Carbon and nitrogen isotope variations in tree-rings as records of perturbations in regional carbon and nitrogen cycles. *Environmental Science and Technology*, 41(4): 1331-1338.
- Bukata, A.R. et Kyser, T.K., 2008. Tree-ring elemental concentrations in oak do not necessarily passively record changes in bioavailability. *Science of the Total Environment*, 390(1): 275-286.
- Bullen, T.D. et Bailey, S.W., 2005. Identifying calcium sources at an acid deposition-impacted spruce forest: A strontium isotope, alkaline earth element multi-tracer approach. *Biogeochemistry*, 74(1): 63-99.
- Carignan, J., Simonetti, A. et Garipey, C., 2002. Dispersal of atmospheric lead in northeastern North America as recorded by epiphytic lichens. *Atmospheric Environment*, 36(23): 3759-3766.

- Cape, J.N., Dunster, A., Crossley, A., Sheppard, L.J. et Harvey, F.J., 2001. Throughfall, chemistry in a Sitka spruce plantation in response to six different simulated polluted mist treatments. *Water Air and Soil Pollution*, 130(1-4): 619-624.
- Cape, J.N., Sheppard, L.J., Crossley, A., van Dijk, N. et Y.S., T., 2010. Experimental field estimation of organic nitrogen formation in tree canopies. *Environmental Pollution*, 158: 2926-2933.
- Carfrae, J.A., Skene, K.R., Sheppard, L.J., Ingleby, K. et Crossley, A., 2006. Effects of nitrogen with and without acidified sulphur on an ectomycorrhizal community in a Sitka spruce (*Picea sitchensis* Bong. Carr) forest. *Environmental Pollution*, 141(1): 131-138.
- Carreira, J.A., Harrison, A.F., Sheppard, L.J. et Woods, C., 1997. Reduced soil P availability in a sitka spruce (*Picea sitchensis* (Bong.) Carr) plantation induced by applied acid-mist: Significance in forest decline. *Forest Ecology and Management*, 92(1-3): 153-166.
- Chiwa, M., Crossley, A., Sheppard, L.J., Sakugawa, H. et Cape, J.N., 2004. Throughfall chemistry and canopy interactions in a Sitka spruce plantation sprayed with six different simulated polluted mist treatments. *Environmental Pollution*, 127(1): 57-64.
- Chow, T.J. et Earl, J.L., 1972. Lead isotopes in North American coals. *Science*, 176(4034): 510-511.
- Cobbett, C. et Goldsbrough, P., 2002. Phytochelatins and metallothioneins: Roles in Heavy Metal Detoxification and Homeostasis. *Annual Review of Plant Biology*, 53: 159-182.
- Couture, R.M., Gobeil, C. et Tessier, A., 2008. Chronology of atmospheric deposition of arsenic inferred from reconstructed sedimentary records. *Environmental Science and Technology*, 42(17): 6508-6513.
- Cutter, B.E. et Guyette, R.P., 1993. Anatomical, chemical, and ecological factors affecting tree species choice in dendrochemistry studies. *Journal of Environmental Quality*, 22(3): 611-619.
- DeWalle, D.R., Swistock, B.R., Sayre, R.G. et Sharpe, W.E., 1991. Ecosystem processes: Spatial variations of sapwood chemistry with soil acidity in Appalachian forests. *Journal of Environmental Quality*, 20(2): 486-491.
- Donnelly, J.R., Shane, J.B. et Schaberg, P.G., 1990. Lead Mobility within the xylem of red spruce seedlings: Implications for the development of pollution histories. *Journal of Environmental Quality*, 19(2): 268-271.
- Drouet, T., 2007. The origin of calcium in forest ecosystems: Use of natural strontium isotopes. *Étude de l'origine du calcium dans les écosystèmes forestiers: Utilisation des isotopes naturels du strontium*(305): 21-24.

- Drouet, T., Herbauts, J. et Demaiffe, D., 2005. Long-term records of strontium isotopic composition in tree rings suggest changes in forest calcium sources in the early 20th century. *Global Change Biology*, 11(11): 1926-1940.
- Chen, L., Wu, F.H., Liu, T.W., Chen, J., Li, Z.J., Pei, Z.M. et Zheng, H.L., 2010. Soil acidity reconstruction based on tree ring information of a dominant species *Abies fabri* in the subalpine forest ecosystems in southwest China. *Environmental Pollution*, 158(10): 3219-3224.
- Choi, D.S., Jin, H.O., Lee, C.H., Kim, Y.C. et Kayama, M., 2005. Effect of soil acidification on the growth of Korean pine (*Pinus koraiensis*) seedlings in a granite-derived forest soil. *Environ Sci*, 12(1): 33-47.
- Coder, K.D., 1999. *Tree Growth Rings: Formation and Form*, University of Georgia, Athens.
- Concertation pour l'action, 2004. Description sommaire du secteur minier, Québec, Canada.
- Cook, E.R. et Kairiukstis, L.A., 1990. *Methods of Dendrochronology : Applications in the Environmental Sciences*. Kluwer Academic Publishers, Boston, MA.
- Coplen, T.B., 2007. Calibration of the calcite-water oxygen-isotope geothermometer at Devils Hole, Nevada, a natural laboratory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(16): 3948-3957.
- Cutter, B.E. et Guyette, R.P., 1993. Anatomical, chemical, and ecological factors affecting tree species choice in dendrochemistry studies. *Journal of Environmental Quality*, 22(3): 611-619.
- Da Silveira Lobo Stenberg, L., Mulkey, S.S. et Wright, S.J., 1989. Ecological interpretation of leaf carbon isotope ratios: influence of respired carbon dioxide. *Ecology*, 70: 1317-1324.
- Darrall, N.M., 1989. The effect of air pollutants on physiological processes in plants. *Plant Cell Environ.*, 12(1): 1-30.
- DeWalle, D.R., Tepp, J.S., Swistock, B.R., Sharpe, W.E. et Edwards, P.J., 1999. Tree-ring cation response to experimental watershed acidification in West Virginia and Maine. *Journal of Environmental Quality*, 28(1): 299-309.
- Dodge, Y., 2004. *Statistique : Dictionnaire encyclopédique*. Springer, Dunod, Paris. pp. 634.
- Doka, S.E., Bayfield Institute and Canada Dept. of Fisheries Oceans, 1997. Species richness and species occurrence of five taxonomic groups in relation to pH and other lake characteristics in southeastern Canada. Fisheries and Oceans Canada.
- Dumat, C., Chiquet, A., Gooddy, D., Aubry, E., Morin, G., Juillot, F. et Benedetti, M.F., 2001. Metal ion geochemistry in smelter impacted soils and soil solutions. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 172(5): 539 - 548.

- Duquesnay, A., Breda, N., Stivenard, M. et Dopouey, J.L., 1998. Changes of tree-ring  $\delta^{13}\text{C}$  and water-use efficiency of beech (*Fagus sylvatica* L.) in north-eastern France during the past century. *Plant Cell and Environment*, 21: 565-572.
- Durbin, J. et Watson, G.S., 1950. Testing for Serial Correlation in Least Squares Regression, I. *Biometrika*, 37: 409-428.
- Durbin, J. et Watson, G.S., 1951. Testing for Serial Correlation in Least Squares Regression, II. *Biometrika*, 38: 159-179.
- Eggemeyer, K.D., Awad, T., Harvey, F.E., Wedin, D.A., Zhou, X. et Zanner, C.W., 2009. Seasonal changes in depth of water uptake for encroaching trees *Juniperus virginiana* and *Pinus ponderosa* and two dominant  $\text{C}_4$  grasses in a semiarid grassland *Tree Physiology*, 29(2): 157-169.
- Elhani, S., Guehl, J.-M., Nys, C., Picard, J.-F. et Dupouey, J.-L., 2005. Impact of fertilization on tree-ring  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  in beech stands: a retrospective analysis. *Tree Physiology*, 25(11): 1437-1446
- Elhani, S., Lema, B.F., Zeller, B., Br chet, C., Guehl, J.M. et Dupouey, J.L., 2003. Inter-annual mobility of nitrogen between beech rings: A labelling experiment. *Annals of Forest Science*, 60(6): 503-508.
- Eklund, M., 1995. Cadmium and lead deposition around a Swedish battery plant as recorded in oak tree rings. *Journal of Environmental Quality*, 24(1): 126-131.
- Eklund, M., Bergback, B. et Lohm, U., 1996. Historical cadmium and lead pollution studied in growth rings of oak wood. *Environment and History*, 2(3): 347-357.
- Environnement Canada, 1997. L' tat de l'environnement au Canada - 1996, Ottawa.
- Environnement Canada, 2007. La nouvelle cote air santé : comment la pollution atmosphérique nuit à votre santé, Gatineau, Canada.
- Environnement Canada, 2008. Réseau National de Surveillance de la Pollution Atmosphérique (NSPA). Environnement Canada, Ottawa.
- Environnement Canada, 2011. Sources de pollution atmosphérique. Gouvernement Fédéral, Gatineau, Canada.
- Farquhar, G.D., Ehleringer, J.R. et Hubick, K.T., 1989. Carbon isotope discrimination and photosynthesis. *Annual Reviews of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 40: 503-537.
- Farquhar, G.D., Hubich, K.T., Condon, A.G. et Richards, R.A., 1988. Carbon isotope fractionation and plant water-use efficiency. Dans: J.R.E.a.K.A.N. P.W. Rundel (Editor), *Stable Isotopes in Ecological Research*. Springer-Verlag, New York, pp. 21-40.

- Fisher, S., Nicholas, N.S. et Scheuerman, P.R., 2002. Dendrochemical analysis of lead and calcium in southern Appalachian American beech. *Journal of Environmental Quality*, 31(4): 1137-1145.
- Franchini, M. et Mannucci, P.M., 2007. Short-term effects of air pollution on cardiovascular diseases: Outcomes and mechanisms. *Journal of Thrombosis and Haemostasis*, 5(11): 2169-2174.
- Frelich, L.E., Bockheim, J.G. et Leide, J.E., 1989. Historical trends in tree-ring growth and chemistry across an air-quality gradient in Wisconsin. *Canadian Journal of Forest Research*, 19(1): 113-121.
- Freyer, H.D., 1979. On the  $^{13}\text{C}$  record in tree rings. Part II. Registration of microenvironmental  $\text{CO}_2$  and anomalous pollution effect. *Tellus*, 31(4): 308-312.
- Fritts, H.C., 1978. Tree rings, a record of seasonal variations in past climate. *Naturwissenschaften*, 65(1): 48-56.
- Fritts, H.C., Lofgren, G.R. et Gordon, G.A., 1979. Variations in climate since 1602 as reconstructed from tree rings. *Quaternary Research*, 12(1): 18-46.
- Gallon, C., Tessier, A., Gobeil, C. et Beaudin, L., 2005. Sources and chronology of atmospheric lead deposition to a Canadian Shield lake: Inferences from Pb isotopes and PAH profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(13): 3199-3210.
- Gallon, C., Tessier, A., Gobeil, C. et Torre, M.C.A.-D.L., 2004. Modeling diagenesis of lead in sediments of a Canadian Shield lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(17): 3531-3545.
- Galloway, J.N., 1995. Acid deposition: Perspectives in time and space. *Water, Air, and Soil Pollution*, 85(1): 15-24.
- Geagea, M.L., Stille, P., Gauthier-Lafaye, F. et Millet, M., 2008. Tracing of industrial aerosol sources in an urban environment using Pb, Sr, and Nd isotopes. *Environmental Science and Technology*, 42(3): 692-698.
- Gessler, A., Schneider, S., Von Sengbusch, D., Weber, P., Hanemann, U., Huber, C., Rothe, A., Kreutzer, K. et Rennenberg, H., 1998. Field and laboratory experiments on net uptake of nitrate and ammonium the roots of spruce (*Picea abies*) and beech (*Fagus sylvatica*) trees. *New Phytologist*, 138(2): 275-285.
- Giasson, P. et Jaouich, A., 2008. *Pédologie, Chapitre 3 : Les Propriétés Chimiques du Sol*. UQUAM - Département des Sciences de la Terre et de l'Atmosphère, Montréal. 48 pp.

- Graney, J.R., Halliday, A.N., Keeler, G.J., Nriagu, J.O., Robbins, J.A. et Norton, S.S., 1995. Isotopic record of lead pollution in lake sediments from the northeastern United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(9): 1715-1728.
- Guerrieri, R., Mencuccini, M., Sheppard, L.J., Saurer, M., Perks, M.P., Levy, P., Sutton, M.A., Borghetti, M. et Grace, J., 2011. The legacy of enhanced N and S deposition as revealed by the combined analysis of  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  in tree rings. *Global Change Biology*, 17(5): 1946-1962.
- Gouvernement du Québec, 1997. La qualité de l'air au Québec de 1975-1994, Ministère de l'Environnement et de la Faune, Québec.
- Guerrieri, R., Mencuccini, M., Sheppard, L.J., Saurer, M., Perks, M.P., Levy, P., Sutton, M.A., Borghetti, M. et Grace, J., 2011. The legacy of enhanced N and S deposition as revealed by the combined analysis of  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  in tree rings. *Global Change Biology*, 17(5): 1946-1962.
- Guerrieri, M.R., Saurer, M., Siegwolf, R., Waldner, P. et Cherubini, P., 2006. Impact of traffic on  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of needles and annual tree rings of Norway spruce (*Picea abies* L.). *Forest*(3): 437-445.
- Guerrieri, M.R., Siegwolf, R.T.W., Saurer, M., Jäggi, M., Cherubini, P., Ripullone, F. et Borghetti, M., 2009. Impact of different nitrogen emission sources on tree physiology as assessed by a triple stable isotope approach. *Atmospheric Environment*, 43(2): 410-418.
- Guiot, J., Keller, T. et Tessier, L., 1995. Relational database in dendroclimatology and new non-linear methods to analyse the tree response to climate and pollution, *Tree Rings from the Past to the Future (Proceedings of the International Workshop on Asian and Pacific Dendrochronology)*. FFPRI Scientific Report 1, Tsukuba, pp. 17-23.
- Guiot, J. et Nicault, A., 2010. Méthodes de dendroclimatologie à l'échelle continentale: fonctions de réponse et fonctions de transfert, *La Dendroécologie: Principes, méthodes et applications*. Fillion, S. Payette et L., Ed. Presses de l'Université Laval Québec, Québec.
- Guyette, R.P., Henderson, G.S. et Cutter, B.E., 1992. Reconstructing soil pH from manganese concentrations in tree-rings. *Forest Science*, 38(4): 727-737.
- Handley, L.L. et Raven, J.A., 1992. The use of natural abundance of nitrogen isotopes in plant physiology and ecology. *Plant, Cell and Environment*, 15(9): 965-985.
- Heaton, T.H.E., 1990.  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  ratios of  $\text{NO}_x$  from vehicle engines and coal-fired power stations. *Tellus, Series B*, 42 B(3): 304-307.

- Herrmann, R., Neuland, H. et Buss, G., 1978. On the history of trace metal pollution of the air: time series analysis of metal contents in tree rings. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 53: 269-272.
- Högberg, P., 1997. Tansley review no. 95 natural abundance in soil-plant systems. *New Phytology*, 137(2): 179-203.
- Högberg, P., 2007. Nitrogen impacts on forest carbon. *Environmental Science*, 447: 781-852.
- Högberg, P., Fan, H., Quist, M., Binkleys, D. et Oloftamm, C., 2006. Tree growth and soil acidification in response to 30 years of experimental nitrogen loading on boreal forest. *Global Change Biology*, 12(3): 489-499.
- Högberg, P., Johannisson, C., Yarwood, S., Callesen, I., Näsholm, T., Myrold, D.D. et Högberg, M.N., 2011. Recovery of ectomycorrhiza after 'nitrogen saturation' of a conifer forest. *New Phytologist*, 189(2): 515-525.
- Holmes, R.L., 1992. Dendrochronology program library, version 1992-1. Laboratory of Tree-Ring Research, University of Arizona, Tucson.
- Holmes, R.L. et Swetnam, T.W., 1996. OUTBREAK. Dans: L.o.T.-R. Research (Editor). University of Arizona, Tucson, Arizona USA.
- Houle, G., 1992. The reproductive ecology of *Abies balsamea*, *Acer saccharum* and *Betula alleghaniensis* in the Tantare Ecological Reserve, Quebec. *Journal of Ecology*, 80(4): 611-623.
- Husar, R., 1994. Sulphur and nitrogen emission trends for the United States: An application of the materials flow approach. Dans: R.U.A.a.U.E. Simonis (Editor), *Industrial Metabolism: Restructuring for Sustainable Development*. United Nations University Press, Tokyo.
- Jedrysek, M.O., Krapiec, M., Skrzypek, G. et Kaluzny, A., 2003. Air-pollution effect and paleotemperature scale versus  $d^{13}C$  records in tree rings and in a peat core (Southern Poland). *Water, Air, and Soil Pollution*, 145: 359-375.
- Jensen, J. et Pedersen., M.B., 2006. Ecological risk assessment of contaminated soil. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*(186): 73-105.
- Johannisson, C. et Högberg, P., 1994.  $^{15}N$  abundance of soils and plants along an experimentally induced forest nitrogen supply gradient. *Oecologia*, 97(3): 322-325.
- Jonsson, A., Eklund, M. et Håkansson, K., 1997. Heavy metals of the 20th century recorded in oak tree rings. *Journal of Environmental Quality*, 26(6): 1638-1643.
- Jussy, J.H., Colin-Belgrand, M., Dambrine, É., Ranger, J., Zeller, B. et Bienaimé, S., 2004. N deposition, N transformation and N leaching in acid forest soils. *Biogeochemistry*, 69(2): 241-262.

- Kabata-Pendias, A. et Pendias, H., 2001. Trace elements in soils and plants (Third Edition). CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Kawamura, H., Matsuoka, N., Momoshima, N., Koike, M. et Takashima, Y., 2006. Isotopic evidence in tree rings for historical changes in atmospheric sulfur sources. *Environmental Science and Technology*, 40(18): 5750-5754.
- Kendall, C., Elliott, E.M. et Wankel, S.D., 2007. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems. Dans: R.H.M.a.K. Lajtha (Editor), *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*. 2nd edition, Blackwell Publishing, pp. 375- 449.
- Kiga, T., Watanabe, S., Yoshikawa, K., Asano, K., Okitsu, S., Tsunogai, U. et Narukawa, K., 2000. Evaluation of NO<sub>x</sub> Formation in Pulverized Coal Firing by Use of Nitrogen Isotope Ratios, ASME 2000 International Joint Power Generation Conference. American Society of mechanical Engineers, Miami Beach, Florida, pp. 1-7.
- Kirchner, P., Biondi, F., Edwards, R. et McConnell, J.R., 2008. Variability of trace metal concentrations in Jeffrey pine (*Pinus jeffreyi*) tree rings from the Tahoe Basin, California, USA. *Journal of Forest Research*: 1-10.
- Koba, K., Hirobe, M., Koyama, L., Kohzu, A., Tokuchi, N., Nadelhoffer, K.J., Wada, E. et Takeda, H., 2003. Natural <sup>15</sup>N abundance of plants and soil N in a temperate coniferous forest. *Ecosystems*, 6(5): 457-469.
- Kogelmann, W.J. et Sharpe, W.E., 2006. Soil acidity and manganese in declining and nondeclining sugar maple stands in Pennsylvania. *Journal of Environmental Quality*, 35(2): 433-441.
- Komárek, M., Ettler, V., Chrástný, V. et Mihaljevi, M., 2008. Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environment International*, 34(4): 562-577.
- Kozlowski, T.T. et Pallardy, S.G., 1997. *Physiology of Woody Plants*. Academic Press, San Diego, California.
- Kozuskanich, J.C., Kyser, T.K., MacFarlane, W.R. et Hamilton, S.M., 2009. Dendrochemical variation over the Cross Lake VMS mineralization a tool for mineral exploration and decoupling anthropogenic input from background signals. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 9(2): 151-157.
- Kuang, Y.W., Wen, D.Z., Zhou, G.Y., Chu, G.W., Sun, F.F. et Li, J., 2008. Reconstruction of soil pH by dendrochemistry of Masson pine at two forested sites in the Pearl River Delta, South China. *Annals of Forest Science*, 65(804): 1-7.



- Kwak, J.-H., Choi, W.-J., Lim, S.-S. et Arshad, M.A., 2009.  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ , N concentration, and Ca-to-Al ratios of forest samples from *Pinus densiflora* stands in rural and industrial areas. *Chemical Geology*, 264(1-4): 385-393.
- Legge, A.H., Kaufmann, H.C. et Winchester, J.W., 1984. Tree-ring analysis by PIXE for a historical record of soil chemistry response to acidic air pollution. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 3(1-3): 507-510.
- Lepp, N.W., 1975. The potential of tree ring analysis for monitoring heavy metal pollution patterns. *Environmental Pollution*, 9(1): 49-61.
- Lepoivre, P., 2003. *Phytopathologie : Bases moléculaires et biologiques des pathosystèmes et fondements des stratégies de lutte*. De boeck Université \ Les Presses Agronomiques de Gembloux.
- Lindberg, S. et Greger, M., 2002. Plant genotypic differences under metal deficient and enriched conditions. Dans: Prasad M.N.V. et Strzalka K. (Editor), *Physiology and Biochemistry of Metal Toxicity and Tolerance in Plants*. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, pp. 357-393.
- Lukaszewski, Z., Siwecki, R., Opydo, J. et Zembrzuski, W., 1988. The effect of industrial pollution on Zinc, Cadmium and Copper concentration in the xylem rings of Scot's pine (*Pinus sylvestris* L.) and in the soil. *Trees*, 2(1): 1-6.
- Lukaszewski, Z., Siwecki, R., Opydo, J. et Zembrzuski, W., 1993. The effect of industrial pollution on copper, lead, zinc and cadmium concentration in xylem rings of resistant (*Populus marilandica*) and sensitive (*P. balsamifera*) species of poplar. *Trees*, 7(3): 169-174.
- Marcantonio, F., Flowers, G., Thien, L. et Ellgaard, E., 1998. Lead isotopes in tree rings: Chronology of pollution in Bayou Trepagnier, Louisiana. *Environmental Science and Technology*, 32(16): 2371-2376.
- Mariet, C., 2007. Schéma de principe, <http://www-drecam.cea.fr>. Centre National de la Recherche Scientifique.
- Markert, B., 1987. Interelement correlations in plants. *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, 329(4): 462-465.
- Martin, R.R., 2002. Ca/Mn ratios in tree rings as an indicator of soil acidification. *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy*, 47(5): 125-126.

- Martin, B., Bytnerowicz, A. et Thorstenson, Y.R., 1988. Effects of air pollutants on the composition of stable carbon isotopes,  $\delta^{13}\text{C}$ , of leaves and wood, and on leaf injury. *Plant Physiology*, 88: 218-223.
- Martin, R.R., Furimsky, E., Jain, J. et Skinner, W.M., 1997. Secondary Ion Mass Spectroscopy in the Analysis of the Trace Metal Distribution in the Annual Growth Rings of Trees, ACS Symposium Series, pp. 30-41.
- Martin, B. et Sutherland, E.K., 1990. Air pollution in the past recorded in width and stable carbon isotope composition of annual growth rings of Douglas-fir. *Plant, Cell and Environment*, 13(8): 839-844.
- Matyssek, R., Gunthardt-Goerg, M.S., Saurer, M. et Keller, T., 1992. Seasonal growth,  $\delta^{13}\text{C}$  in leaves and stem, and phloem structure of birch (*Betula pendula*) under low ozone concentrations. *Trees*, 6(2): 69-76.
- McCarroll, D., 2010. Erratum to D. McCarroll, M. Gagen, N. Loader, I. Robertson, K. Anchukaitis, S. Los, G. Young, R. Jalkanen, A. Kirchhefer, J. Waterhouse (2009), "Correction of tree ring stable carbon isotope chronologies for changes in the carbon dioxide content of the atmosphere", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 1539-1547 (DOI:10.1016/j.gca.2008.11.041). *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- McCarroll, D., Gagen, M.H., Loader, N.J., Robertson, I., Anchukaitis, K.J., Los, S., Young, G.H.F., Jalkanen, R., Kirchhefer, A. et Waterhouse, J.S., 2009. Correction of tree ring stable carbon isotope chronologies for changes in the carbon dioxide content of the atmosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(6): 1539-1547.
- McCarroll, D. et Loader, N.J., 2004. Stable isotopes in tree rings. *Quaternary Science Reviews*, 23: 771-801.
- Merrill, W. et Cowling, E.B., 1966. Role of nitrogen in wood deterioration: amounts and distribution of nitrogen in tree stems. *Canadian Journal of Botany*, 44(11): 1555-1580.
- Mihaljevič, M., Ettler, V., Šebek, O., Sracek, O., Křibek, B., Kyncl, T., Majer, V. et Veselovský, F., 2011. Lead Isotopic and Metallic Pollution Record in Tree Rings from the Copperbelt Mining-Smelting Area, Zambia. *Water, Air and Soil Pollution*: 1-12.
- Mihaljevič, M., Zuna, M., Ettler, V., Chrástný, V., Šebek, O., Strnad, L. et Kyncl, T., 2008. A Comparison of Tree Rings and Peat Deposit Geochemical Archives in the Vicinity of a Lead Smelter. *Water, Air, and Soil Pollution*, 188: 311-321.
- Momoshima, N. et Bondiotti, E.A., 1994. The radial distribution of  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in trees. *Journal of Environmental Radioactivity*, 22(2): 93-109.

- Mook, W.G., 2000. Introduction: Théorie, méthodes, revue. Isotopes de l'environnement dans le cycle hydrologique, I. UNESCO/IAEA, Groningen, 280 pp.
- Moore, H., 1977. The isotopic composition of ammonia, nitrogen dioxide and nitrate in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 11(12): 1239-1243.
- Morin, H., Jardon, Y. et Simard, S., 2010. Détection et reconstitution des épidémies de la tordeuse des bourgeons de l'épinette (*Choristoneura fumiferana*) à l'aide de la dendrochronologie. Dans: S.P.e.L. Filion (Editor), *La Dendroécologie: Principes, méthodes et applications*. Presses de l'Université Laval Québec, Québec, Québec, pp. 415-436.
- Nadelhoffer, K.J. et Fry, B., 1994. Nitrogen isotope studies in forest ecosystems. Dans: D.K. Lajtha and R.H. Michener (Editors), *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science* Blackwell Publishing, Oxford.
- Nie, J., Beyea, J., Bonner, M.R., Han, D., Vena, J.E., Rogerson, P., Vito, D., Muti, P., Trevisan, M., Edge, S.B. et Freudenheim, J.L., 2007. Exposure to traffic emissions throughout life and risk of breast cancer: The Western New York Exposures and Breast Cancer (WEB) study. *Cancer Causes and Control*, 18(9): 947-955.
- Niemela, P., Lumme, I., Mattson, W. et Arkhipov, V., 1997.  $\delta^{13}\text{C}$  in tree rings along an air pollution gradient in the Karelian Isthmus, northwest Russia and southeast Finland. *Canadian Journal of Forest Research*, 27(4): 609-612.
- Nkongolo, K.K., Vaillancourt, A., Dobrzeniecka, S., Mehes, M. et Beckett, P., 2008. Metal content in soil and black spruce (*Picea mariana*) trees in the Sudbury region (Ontario, Canada): Low concentration of arsenic, cadmium, and nickel detected near smelter sources. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 80(2): 107-111.
- Nõmmik, H., 1966. The uptake and translocation of fertilizer  $\text{N}^{15}$  in young trees of Scots pine and Norway spruce. *Studia Forestalia Suecica*, 35: 1-18.
- Novak, K., Cherubini, P., Saurer, M., Fuhrer, J., Skelly, J.M., Kräuchi, N. et Schaub, M., 2007. Ozone air pollution effects on tree-ring growth,  $\delta^{13}\text{C}$ , visible foliar injury and leaf gas exchange in three ozone-sensitive woody plant species. *Tree Physiology*, 27(7): 941-949.
- Novak, M., Mikova, J., Krachler, M., Kosler, J., Erbanova, L., Prechova, E., Jackova, I. et Fottova, D., 2010. Radial distribution of lead and lead isotopes in stem wood of Norway spruce: A reliable archive of pollution trends in Central Europe. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(15): 4207-4218.

- Ouellet, M. et Jones, H.G., 1983. Paleolimnological evidence for the long-range atmospheric transport for acidic pollutants and heavy metals into the Province of Quebec, eastern Canada. *Canadian journal of earth sciences*, 20(1): 23-36.
- Padilla, K.L. et Anderson, K.A., 2002. Trace element concentration in tree-rings biomonitoring centuries of environmental change. *Chemosphere*, 49(6): 575-585.
- Panagapko, D., 2011. *Annuaire des minéraux du Canada (AMC) - 2009*. Ressources Naturelles Canada, Ottawa.
- Parcs Canada, 2009. Parc national du Canada des Îles-de-la-Baie-Georgienne. Site Internet de Parcs Canada, Ottawa.
- Patrick, G.J. et Farmer, J.G., 2006. A stable lead isotopic investigation of the use of sycamore tree rings as a historical biomonitor of environmental lead contamination. *Science of the Total Environment*, 362(1-3): 278-291.
- Payette, S., Filion, L. et Delwaide, A., 1990. Disturbance regime of a cold temperate forest as deduced from tree-ring patterns: the Tantare Ecological Reserve, Quebec. *Canadian Journal of Forest Research*, 20(8): 1228-1241.
- Penuelas, J. et Estiarte, M., 1997. Trends in plant carbon concentration and plant demand for N throughout this century. *Oecologia*, 109: 69-73.
- Perron, A., 2005. Thèse de maîtrise: La mobilité du zinc dans les sédiments de lacs du Bouclier Canadien, Institut national de la recherche scientifique - Eau, terre et environnement, Québec, 91 pp.
- Peterson, B.J. et Fry, B., 1987. Stable isotopes in ecosystem studies. *Annual review of ecology and systematics*. Vol. 18: 293-320.
- Pišová, L., Svoboda, M., Santrucek, J. et Santruckova, H., 2008. Can <sup>13</sup>C stable isotope record of Norway spruce tree rings display the effect of environmental conditions? *Journal of Forest Science*, 54(6): 255-261.
- Poulson, S.R., Chamberlain, C.P. et Friedland, A.J., 1995. Nitrogen isotope variation of tree rings as a potential indicator of environmental change. *Chemical Geology*, 125(3-4): 307-315.
- Raven, P.H., Johnson, G.B., Losos, J.B. et Singer, S.S., 2007. *Biologie Végétale*, Paris, 960 pp.
- Reid, N.W., Niki, H., Hastie, D., Shepson, P., Roussel, P., Melo, O., Mackay, G., Drummond, J., Schiff, H., Poissant, L. et Moroz, W., 1996. The Southern Ontario Oxidant Study (SONTOS): Overview and case studies for 1992. *Atmospheric Environment*, 30(12): 2125-2132.

- Rinne, K.T., Loader, N.J., Switsur, V.R., Treydte, K.S. et Waterhouse, J.S., 2010. Investigating the influence of sulphur dioxide (SO<sub>2</sub>) on the stable isotope ratios ( $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ ) of tree rings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(8): 2327-2339.
- Ro, C.U. et Vet, R.J., 2003. Analysed data fields from the National Atmospheric Chemistry Database (NAtChem) and Analysis Facility. Air Quality Research Branch, Meteorological Service of Canada, Environment Canada, 4905 Dufferin St., Toronto, Ontario, Canada M3H 5T4.
- Ruiz-Godoy, L., Rizo Rios, P., Sanchez Cervantes, F., Osornio-Vargas, A., Garcia-Cuellar, C. et Meneses Garcia, A., 2007. Mortality due to lung cancer in Mexico. *Lung Cancer*, 58(2): 184-190.
- Saint-Laurent, D., Duplessis, P., St-Laurent, J. et Lavoie, L., 2011. Reconstructing contamination events on riverbanks in southern Québec using dendrochronology and dendrochemical methods. *Dendrochronologia*, 29(1): 31-40.
- Saint-Laurent, D., St-Laurent, J., Duplessis, P. et Lavoie, L., 2009. Isotopic Record of Lead Contamination in Alluvial Soils and Tree Rings on Recent Floodplains (Southern Québec, Canada). *Water, Air, and Soil Pollution*, 209 ((1-4)): 451-466.
- Sakata, M. et Suzuki, K., 2000. Evaluating possible causes for the decline of Japanese fir (*Abies firma*) forests based on  $\delta^{13}\text{C}$  records of annual growth rings. *Environmental Science and Technology*, 34(3): 373-376.
- Sangster, D.F., Outridge, P.M. et Davis, W.J., 2000. Stable lead isotope characteristics of lead ore deposits of environmental significance. *Environmental Reviews*, 8(2): 115-147.
- Šantrůčková, H., Šantrůček, J., Šetlik, J., Svoboda, M. et Kopaček, J., 2007. Carbon isotopes in tree rings of Norway spruce exposed to atmospheric pollution. *Environmental Science and Technology*, 41(16): 5778-5782.
- Saurer, M., Cherubini, P., Ammann, M., Cinti, B.D. et Siegwolf, R., 2004. First detection of nitrogen from NO<sub>x</sub> in tree rings: a  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  study near a motorway. *Atmospheric Environment*, 38(18): 2779-2787.
- Savard, M.M., 2010. Tree-ring stable isotopes and historical perspectives on pollution - An overview. *Environmental Pollution*, 158(6): 2007-2013.
- Savard, M.M., Bégin, C., Marion, J., Aznar, J.-C. et Smirnoff, A., 2009a. Air quality changes in an urban region as inferred from tree-ring stable isotopes. Dans: S.V. Krupa (Editor), *Developments in environmental science*. Elsevier.

- Savard, M.M., Bégin, C., Parent, M., Marion, J. et Smirnov, A., 2006. Dendrogeochemical distinction between geogenic and anthropogenic emissions of metals and gases near a copper smelter. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 6(2-3): 237-247.
- Savard, M.M., Bégin, C. et Parent, M., 2002. Are industrial SO<sub>2</sub> emissions reducing CO<sub>2</sub> uptake by the boreal forest? *Geology*, 30(5): 403-406.
- Savard, M.M., Bégin, C., Parent, M., Smirnov, A. et Marion, J., 2004. Effects of Smelter Sulfur Dioxide Emissions: A Spatiotemporal Perspective Using Carbon Isotopes in Tree Rings. *Journal of Environmental Quality*, 33(1): 13-26.
- Savard, M.M., Bégin, C., Smirnov, A., Marion, J. et Rioux-Paquette, E., 2009b. Tree-ring nitrogen isotopes reflect anthropogenic NO<sub>x</sub> emissions and climatic effects. *Environmental Science and Technology*, 43(3): 604-609.
- Savard, M.M., Bégin, C., Smirnov, A., Marion, J., Sharp, Z. et Parent, M., 2005. Fractionation change of hydrogen isotopes in trees due to atmospheric pollutants. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(15): 3723-3731.
- Schiller-Scotland, C.F., Hlawa, R., Gebhart, J., Wonne, R. et Heyder, J., 1992. Total deposition of aerosol particles in the respiratory tract of children during spontaneous and controlled mouth breathing. *Journal of Aerosol Science*, 23(SUPPL 1).
- Schweingruber, F.H., Braker, O.U. et Schar, E., 1987. Temperature information from a European dendroclimatological sampling network. *Dendrochronologia*(5): 9-33.
- Semlali, R.M., Van Oort, F., Loubet, M. et Denaix, L., 2001. La composition isotopique du plomb : un outil privilégié pour l'estimation de la distribution du plomb anthropique et naturel dans les sols. *Géosciences de surface*, 332(4): 595-600.
- Sheppard, L.J. et Crossley, A., 2000. Responses of a Sitka spruce ecosystem after 4 years of simulated wet N deposition: Effects of NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> supplied with and without acidity (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > pH 2.5). *Phyton - Annales Rei Botanicae*, 40(4): 169-174.
- Sheppard, L.J., Crossley, A., Harvey, F.J., Skiba, U., Coward, P. et Ingleby, K., 2004. Effects of five years of frequent N additions, with or without acidity, on the growth and below-ground dynamics of a young Sitka spruce stand growing on an acid peat: Implications for sustainability. *Hydrology and Earth System Sciences*, 8(3): 377-391.
- Sheppard, L.J., Crossley, A., Ingleby, K. et Woods, C., 2008. Implications of acidified S inputs on the fate and consequences of N deposition: Results from a field manipulation of a Sitka spruce canopy in southern Scotland. *International Journal of Environmental Studies*, 65(3): 409-430.

- Sheppard, L.J., Crossley, A., Parrington, J., Harvey, F.J. et Cape, J.N., 2001. Effects of simulated acid mist on a Sitka spruce forest approaching canopy closure: significance of acidified versus non-acidified nitrogen inputs. *Water Air and Soil Pollution*, 130: 953-958.
- Sheppard, P.R. et Topa, M.A., 2002. Physico-chemical pretreatment of wood for measuring tree-ring nitrogen, 6th International Conference on Dendrochronology, Environmental Change and Human History, Quebec City.
- Siegel, S., 1956. Nonparametrics statistics for the behavioural sciences. McGraw-Hill Kogakusha, Tokyo, 312 p.
- Simard, S., Elhani, S., Morin, H., Krause, C. et Cherubini, P., 2008. Carbon and oxygen stable isotopes from tree-rings to identify spruce budworm outbreaks in the boreal forest of Québec. *Chemical Geology*, 252(1-2): 80-87
- Statistique Canada, 2002. Statistiques annuelles 2002: L'activité humaine et l'environnement, Statistique Canada, Ottawa.
- Sturges, W.T. et Barrie, L.A., 1987. Lead 206/207 isotope ratios in the atmosphere of North America as tracers of US and Canadian emissions. *Nature*, 329(6135): 144-146.
- Sun, F., Kuang, Y., Wen, D., Xu, Z., Li, J., Zuo, W. et Hou, E., 2010. Long-term tree growth rate, water use efficiency, and tree ring nitrogen isotope composition of *Pinus massoniana* L. in response to global climate change and local nitrogen deposition in Southern China. *Journal of Soils and Sediments*, 10(8): 1453-1465.
- Svete, P., Milacic, R. et Pihlar, B., 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(6): 586 - 590.
- Symeonides, C., 1979. Tree-ring analysis for tracing the history of pollution: Application to a study in Northern Sweden. *Journal of Environmental Quality*, 8(4): 482-486.
- Tommasini, S., Davies, G.R. et Elliott, T., 2000. Lead isotope composition of tree rings as biogeochemical tracers of heavy metal pollution: A reconnaissance study from Firenze, Italy. *Applied Geochemistry*, 15(7): 891-900.
- Torre, M.C.A.D.L., Beaulieu, P.Y. et Tessier, A., 2000. In situ measurement of trace metals in lakewater using the dialysis and DGT techniques. *Analytica Chimica Acta*, 418(1): 53-68.
- Turpeinen, R., Salminen, J. et Kairesalo, T., 2000. Mobility and bioavailability of lead in contaminated boreal forest soil. *Environmental Science & Technology*, 34(24): 5152-5156.
- U.S. EPA, 2000. National air pollutant emission trends, 1900 - 1998, North Carolina. 238 pp.

- U.S. EPA, 2009. National Emissions Inventory (NEI) Air Pollutant Emissions Trends Data; Average annual emissions, all criteria pollutants in MS Excel.
- U.S. Geological Survey, 2001. Schematics of a typical mass spectrometer, <http://en.wikipedia.org>. Wikimedia Commons.
- Vanguelova, E.I., Hirano, Y., Eldhuset, T.D., Sas-Paszt, L., Bakker, M.R., Puttsepp, U., Brunner, I., Löhmus, K. et Godbold, D., 2007. Tree fine root Ca/Al molar ratio – Indicator of Al and acidity stress. *Plant Biosystems*, 141(3): 460-480.
- Vet, R., J., Brook, C.U., Ro, M., Shaw, J., Narayan, L., Zhang, M., Moran et Lusi, M., 2005. Chapter 3: Atmospheric Response to Past Emission Control Program. Dans: 2004 Canadian Acid Deposition Science Assessment. Environment Canada.
- Wagner, R. et Wagner, E., 2006. Influence of air pollution and site conditions on trends of carbon and oxygen isotope ratios in tree ring cellulose. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 42(4): 351-365.
- Watmough, S.A. et Hutchinson, T.C., 1999. Change in the dendrochemistry of sacred fir close to Mexico City over the past 100 years. *Environmental Pollution*, 104(1): 79-88.
- Watmough, S.A. et Hutchinson, T.C., 2003. Uptake of <sup>207</sup>Pb and <sup>111</sup>Cd through bark of mature sugar maple, white ash and white pine: A field experiment. *Environmental Pollution*, 121(1): 39-48.
- Weiss, D., Shotyk, W. et Kempf, O., 1999. Archives of atmospheric lead pollution. *Naturwissenschaften*, 86(6): 262-275.
- White, J.W.C., Cook, E.R., Lawrence, J.R. et Broecker, W.S., 1985. The D/H ratios of sap in trees: implications for water sources and tree ring D/H ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(1): 237-246.
- Witte, K.M., Wanty, R.B. et Ridley, W.I., 2004. Engelmann Spruce (*Picea engelmannii*) as a biological monitor of changes in soil metal loading related to past mining activity. *Applied Geochemistry*, 19(9): 1367-1376.
- Wu, S., Zhou, S., Li, X., Johnson, W.C., Zhang, H. et Shi, J., 2010. Heavy-metal accumulation trends in Yixing, China: An area of rapid economic development. *Environmental Earth Sciences*, 61(1): 79-86.
- Xiao, H.Y. et Liu, C.Q., 2002. Sources of nitrogen and sulfur in wet deposition at Guiyang, southwest China. *Atmospheric Environment*, 36(33): 5121-5130.
- Zayed, J., Loranger, S. et Kennedy, G., 1992. Variations of trace element concentrations in red spruce tree rings. *Water, Air, and Soil Pollution*, 65(3-4): 281-291.



- Zheng, J., Shotyk, W., Krachler, M. et Fisher, D.A., 2007. A 15,800-year record of atmospheric lead deposition on the Devon Island Ice Cap, Nunavut, Canada: Natural and anthropogenic enrichments, isotopic composition, and predominant sources. *Global Biogeochemical Cycles*, 21(2).
- Zimmermann, J.S. et Ehleringer, J.R., 1990. Carbon isotope ratios are correlated with irradiance levels in the Panamanian orchid *Casasetum viriflavum*. *Oecologia*, 83: 247-249.



# **Section** *5*

---

**LES ANNEXES**



## **ANNEXE I. PROCÉDURES ANALYTIQUES DE LABORATOIRE**

### **1. PROCOLES ANALYTIQUES**

#### **1.1. Analyse dans les cernes de croissance**

##### **1.1.1. Dendrochronologie**

Dans le but de réaliser une courbe de croissance radiale représentative du site d'étude, deux échantillons ont été prélevés à hauteur de poitrine (~1,4 m) à l'aide d'une sonde de Pressler (dhp : 5 mm) sur 20 à 30 arbres de chacun des peuplements étudiés pour les trois sites du projet de recherche. En laboratoire, les échantillons ont été séchés à l'air libre durant quelques jours avant d'être collés sur un socle de bois, puis sablés successivement à l'aide d'un papier à grains grossiers (#180) et fins (#400). Les échantillons de bois ont ensuite été balayés par système numérique à une résolution de 1200 dpi (Hp scanjet série 8200) et leur image a été traitée à l'aide du logiciel LignoVision 1.36 (Frank Rinn / Rinntech). Le système d'analyse d'images permet la délimitation automatique dans les cernes de croissance basée sur le contraste de couleurs entre le bois final d'un cerne et le bois initial du suivant. Cette opération est suivie par un ajustement manuel de cette délimitation. La croissance radiale de chaque cerne de croissance est ensuite calculée par le même logiciel de traitement d'images et est transmise sous forme de fichier Excel. Les courbes individuelles sont ensuite interdatées et leur corrélation étudiée à l'aide du logiciel de dendrochronologie COFECHA (Holmes, 1992).

##### **1.1.2. Sélection des arbres pour la dendrogéochimie**

Parmi les d'arbres échantillonnés à chacun des sites d'étude pour les analyses dendrochronologiques, quatre d'entre eux ont été sélectionnés pour l'étude dendrogéochimie. Ces quatre arbres ont été choisis en fonction des critères suivants : âge de 130 ans et plus, issu de graine, apparence saine, sans signe physiologique de difficulté de croissance (ex. : double cime) et sans compétition importante des arbres voisins. La courbe de croissance radiale de chaque arbre devait être représentative du site et avoir dans les cernes de croissance d'une largeur minimum de 0,2 mm de manière à permettre leur séparation manuelle. Pour chacun des quatre arbres sélectionnés, des carottes ont été prélevées à l'aide d'une sonde de Pressler d'un diamètre de 5 et/ou de 12 mm. De manière générale, les carottes ont été prélevées en suivant

un espacement régulier autour du tronc et recourent perpendiculairement les cernes de croissance de l'écorce vers le cœur de l'arbre. Les échantillons de trois des quatre arbres sélectionnés ont été traités de la manière décrite dans les paragraphes suivants, alors que ceux du quatrième arbre est resté intacts dans le but d'être utilisés si nécessaire.

#### 1.1.3. Préparation des échantillons pour les analyses dendrogéochimiques

La datation des séquences de cernes de croissance s'effectue à partir des images numériques des échantillons (logiciel LignoVision 1.36). Les résultats ont par la suite été juxtaposés à la courbe de croissance radiale du site pour vérifier l'exactitude de la datation. Les cernes de croissance de chaque carotte ont ensuite été découpés annuellement et biannuellement dépendamment du site étudié. Les cernes de mêmes années provenant des carottes du même spécimen ont été regroupés. Une partie de chaque échantillon a ensuite été broyée à un diamètre de 0,42 mm (40 mesh) à l'aide d'un moulin (Wiley) pour servir aux analyses des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{15}\text{N}$ . Pour éviter la contamination métallique provenant du moulin, l'autre partie des échantillons qui sert à l'analyse des métaux et des isotopes du plomb n'a pas été broyée.

#### 1.1.4. Analyse des rapports des isotopes stables ( $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{18}\text{O}$ , $\delta^{15}\text{N}$ ) et des concentrations en azote

Pour éliminer les composés à concentration variable et ne conserver que la cellulose du bois, 20 à 30 mg des échantillons analysés pour leurs valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  ont été traités au Delta-Lab de la CGC-Q en suivant les trois étapes décrites dans les paragraphes subséquents. Notez que les 30 à 50 mg des échantillons de bois analysés pour leurs valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  et leurs concentrations en azote n'ont subi que la première étape. Tous les échantillons ont été pesés, insérer dans des sachets filtrants (Ankom Technology) et placés dans des béchers.

Tout d'abord, pour éliminer les solubles organiques (ex. glucides, résines), les échantillons ont baigné durant 12h dans une solution (80 ml) de benzène/méthanol (1 :1). Les béchers remplis d'acétone (80 ml) ont été déposés durant 1h dans un bain à ultrason dans le but de retirer toute trace de la solution de benzène/méthanol. Les échantillons ont ensuite été bouillis durant 1h dans de l'eau déminéralisée. Dans un deuxième temps, la dépolymérisation (libération de la cellulose et de l'hémicellulose) de la lignine et son élimination ont été effectuées par le trempage des échantillons dans une solution de 200 ml, maintenue à 80 °C, d'eau, d'acide acétique pure ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; 0.8 ml) et de chlorite de sodium ( $\text{NaClO}_2$ ; 2 g). La concentration originale de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et de  $\text{NaClO}_2$  a été augmentée à toutes les 45 minutes, à

trois reprises, pour une immersion d'une durée totale de trois heures. Après avoir été abondamment rincés à l'eau déminéralisée, les échantillons ont trempé durant 1h dans une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 10% dans un bain à ultrason. Cette troisième opération permet d'éliminer l'hémicellulose qui est soluble en milieu alcalin. Par la suite, les échantillons ont été rincés à l'eau déminéralisée, puis trempés durant 10 minutes dans une solution d'acide acétique (10%) dans le bain à ultrason. Les échantillons ont encore une fois été rincés à l'eau déminéralisée jusqu'à ce que leur pH redevienne neutre. La cellulose-alpha ainsi extraite, il ne restait plus qu'à sécher les échantillons à une température de 60 °C dans un four à convection durant une période d'environ 12h. La masse du produit final, c'est-à-dire celle de la cellulose-alpha, ne représente qu'approximativement 60% de la masse initiale.

L'abondance relative du carbone et de l'azote des échantillons traités a été quantifiée par un analyseur élémentaire (A/E) à partir du CO<sub>2</sub> et du N<sub>2</sub> provenant de la combustion complète de l'échantillon en présence d'oxygène dans une atmosphère d'hélium, puis d'une réduction dans le cas du N<sub>2</sub>. Le gaz provenant de la combustion de l'analyseur élémentaire a été « bombardé » par des électrons pour le charger positivement. Grâce à un électroaimant, des ions ont été déviés pour être captés dans les collecteurs de l'IRMS en fonction de leur masse (Figure 1).

Les flux ioniques du carbone et de l'azote se répartissent selon les masses 44, 45 et 46 et 28, 29 respectivement. Les signaux électriques ont été amplifiés à l'aide d'un amplificateur reliés aux collecteurs. Ces signaux ont finalement été transmis à un ordinateur où les données ont été déterminées. L'introduction en mode statistique (dual inlet) a permis la comparaison en alternance (10 répétitions) de l'intensité du courant ionique de l'échantillon avec celui d'un gaz de référence calibré selon le V-PDB, ce qui a permis au spectromètre de mesurer les rapports  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{15}\text{N}$  de l'échantillon. Dans cette étude, les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  et le  $\delta^{15}\text{N}$  ont été mesurées à l'aide d'un IRMS couplé à un analyseur élémentaire de type EA (Carlo Erba)-CF-IRMS (Fisons Prism III) au Delta-Lab de la CGC-Q. La calibration sur l'échelle V-PDB du carbone a été réalisée grâce à trois standards internationaux, soit le IAEA-NBS19 (carbonatite,

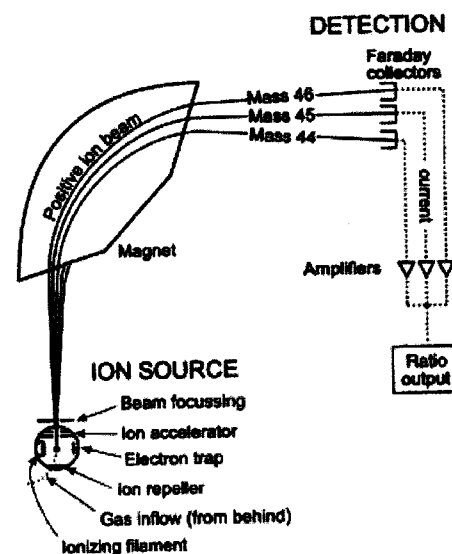


Figure 1. Schéma d'un IRMS (U.S. Geological Survey, 2001)

1,95‰), le IAEA-LSVEC (carbonate de lithium, -46,6‰) et le IAEA-CH-6 (sucrose, -10,45‰), ainsi qu'à un standard interne, la vanilline (-28,6‰). La calibration de l'azote a été réalisée avec le IAEA-USGS-25 (sulfate d'ammonium, -30,4‰), ainsi que deux standards interne, le N1 (0,4‰) et le N2 (-20,3‰).

Puisque la concentration de l'azote dans le bois est très faible comparativement à celle du carbone, une trappe pour absorber le dioxyde de carbone produit lors de la combustion du bois (carbosorb trap) a été installée dans le but d'optimiser la détection de l'azote. Le possible « effet mémoire » provenant de la grande quantité de CO<sub>2</sub> émis lors d'une analyse de bois à la suivante a été éliminée en augmentant le temps de l'analyse de 300 à 650 secondes. Trois standards, dont l'un provient de NIST (Feuilles de pommier) et les deux autres de Elemental Microanalysis (Coconut et Roche olive), ont été utilisés pour calculer la concentration d'azote dans le bois. L'effet potentiel de non linéarité provenant des faibles pics produits par les échantillons de bois a été éliminé en utilisant une quantité de chaque standard permettant de produire des pics de la même hauteur que ceux provenant des échantillons de bois. Une régression linéaire était ensuite calculé à partir de la valeur la plus faible et la plus élevée des standards utilisés ([N] du Coconut = 0.12%; [N] Feuilles de pommier = 2.25%). Cette équation était ensuite validée à partir d'un troisième standard ([N] = 0.17%).

L'analyse du rapport  $\delta^{18}\text{O}$  de la cellulose-alpha a été réalisée d'une manière légèrement différente de celle des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{15}\text{N}$ . Au lieu d'un système ouvert, l'analyse du rapport  $\delta^{18}\text{O}$  s'est effectuée dans un système fermé qui permet la décomposition chimique de l'échantillon lors d'une élévation de température n'impliquant pas de réaction avec l'oxygène. De plus, le spectromètre détermine l'intensité des masses de l'oxygène du CO produit (28 et 30). Le rapport  $\delta^{18}\text{O}$  des échantillons a été mesuré à l'aide d'un spectromètre en lien continu avec un système à pyrolyse (TC / EA-CF-IRMS; Thermo Finnigan Delta Plus XL) au Delta-lab (CGC-Q). La calibration sur l'échelle V-SMOW a été réalisée à l'aide du standard international IAEA-C3 (cellulose, 32‰) et de deux standards internes, soit la vanilline (-7,5‰) et le sucrose (34,7‰).

#### 1.1.5. Analyse des éléments métalliques et isotopes du plomb

Pour réaliser la digestion partielle, 150 mg de chaque échantillon ont été placés dans un contenant en téflon auquel est ajouté 3 ml d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) concentrée (grade métaux traces). La solution a été digérée à la température de la pièce durant 7 à 8 heures. Le contenant a ensuite été placé dans une étuve à 75°C pendant 12 à 24 heures, puis digéré dans un autoclave durant 2 heures. Après avoir refroidi, 60 µL d'acide fluorhydrique ont été ajoutés à



l'échantillon placé dans une étuve (60 °C) pendant 12 à 24 heures. Finalement, la solution des échantillons a été récupérée et complétée avec 3 ml de HNO<sub>3</sub> Trace métal et 27 ml d'eau ultra pure. Les échantillons dont les concentrations métalliques étaient présumées faibles ont été placés sur une plaque chauffante jusqu'à ce qu'il ne reste que quelques gouttes de la solution. Les échantillons ont ensuite été complétés avec 0,2 ml de HNO<sub>3</sub> Trace métal et 1,8 ml d'eau ultra pure. Les éléments métalliques (Al, As, Ca, Cd, Cu, Mn, Mo, N, Ti, Zn, Sb et le Pb) et isotopes du plomb (<sup>204</sup>Pb, <sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb et <sup>208</sup>Pb) ont été mesurés par ICP-MS (Thermo Elemental X7). Par rapport à un spectromètre classique, l'ICP-MS (Figure 2) a l'avantage de pouvoir analyser plusieurs éléments trace en même temps. Pour y parvenir, l'échantillon en solution a été transformé en aérosol liquide (micro-gouttelettes) à l'aide d'argon gazeux. Le couplage d'une torche à plasma a ensuite permis d'ioniser les molécules. Les ions ont été transportés vers un filtre de masse quadripolaire (aimant) séparant les ions en fonction de leur rapport masse/charge ( $m/z$ ). Le détecteur a ensuite transformé les ions en signal électrique et a amplifié ce signal pour que celui-ci puisse être traité de façon numérique. La reproductibilité des résultats a été vérifiée par l'analyse d'échantillons (Pine needle) certifiés par le National Institute of Standard and Technology (NIST), de blancs de méthode et de quelques répliques d'échantillons dispersés à travers les échantillons de bois.

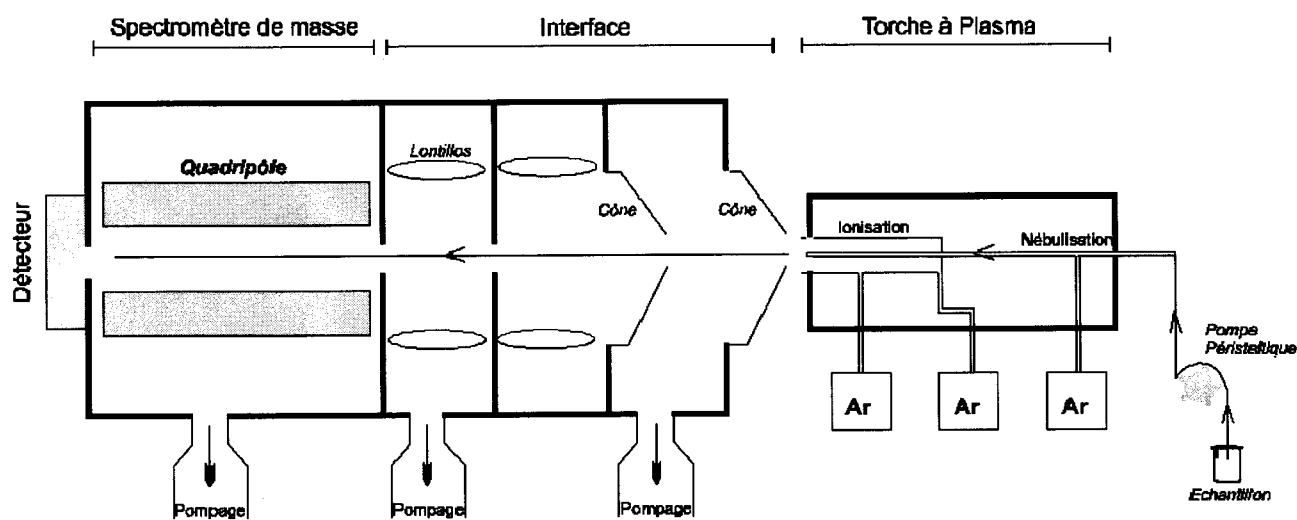


Figure 2. Schéma de la structure d'un ICP-MS (Mariet, 2007).

## 1.2. Protocole analytique des sédiments

L'extraction partielle des concentrations métalliques des échantillons de sol a été réalisée selon les étapes suivantes. Tout d'abord, 0,5 g d'échantillon ont été placés dans un tube de 50 ml auquel 10 ml de 0,25M HCl (chlorure d'hydrogène; 7,66 ml de HCl concentré / L) ont été ajoutés. Le tube a ensuite été chauffé dans un bain-marie à 90 °C durant 2 heures, période durant laquelle le tube doit être occasionnellement agité. La solution comprise dans le tube a été complétée jusqu'à la mesure de 50 ml avec du HCL 0,25M. Après avoir été mélangé, le contenu du tube est précipité. Finalement une dilution a été effectuée avec le surnageant du tube et la solution a été analysée à l'aide d'un ICP-MS du laboratoire de l'INRS-ETE.

### 1.2.1. Analyse du pH

Le pH des sols a été mesuré sur des échantillons de 10 g pour les horizons minéraux et de 5 g pour les horizons organiques. Dix ml d'eau déminéralisée ont été ajoutés aux échantillons. Le rapport des sols minéraux est donc de 1 : 1 et celui des sols organiques de 1 : 2. Les échantillons ont été laissés à reposer durant 30 minutes ou plus. Pendant cette période, le mélange de sol et d'eau a été agité par intermittence 5 à 6 fois. Finalement, le mélange a été agité de nouveau avant d'y mesurer le pH à l'aide de l'électrode (Fisher) d'un pH-mètre Accumet modèle 620 ou 425 préalablement calibré avec des solutions tampons (pH 4,0 et 7,0). Après s'être stabilisé, le pH du mélange a pu être pris en note. Entre chaque mesure, l'électrode a du être rincée à l'eau déminéralisée puis époncée avec un papier absorbant propre.

## ANNEXE II. RÉSULTATS GÉOCHIMIQUES OBTENUS POUR LES ARBRES ET LES SOLS

### 2. TABLEAUX DES RÉSULTATS

#### 2.1. Résultats obtenus pour les épinettes rouges du site de Québec

**Tableau 1.** Valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  dans les épinettes rouges du site de Québec. Les cernes de mêmes années des trois arbres utilisés pour les analyses isotopiques ont été combinés entre 1840 et 1979. Les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  (PIN\_site) ont été corrigées pour retirer l'effet de l'appauvrissement des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  et l'augmentation du  $\text{CO}_2$  causé par les rejets industriels.

| Années | $\delta^{13}\text{C}$ |        |        |         |         |          | $\delta^{18}\text{O}$ |        |        |         |         |
|--------|-----------------------|--------|--------|---------|---------|----------|-----------------------|--------|--------|---------|---------|
|        | TAD-02                | TAD-15 | TAD-30 | Combiné | Moyenne | PIN_site | TAD-02                | TAD-15 | TAD-30 | Combiné | Moyenne |
| 1840   |                       |        |        | -16.9   | -16.9   | -16.9    |                       |        |        | 24.9    | 24.9    |
| 1842   |                       |        |        | -17.5   | -17.5   | -17.5    |                       |        |        | 25.3    | 25.3    |
| 1844   |                       |        |        | -17.3   | -17.3   | -17.3    |                       |        |        | 24.0    | 24.0    |
| 1846   |                       |        |        | -17.2   | -17.2   | -17.2    |                       |        |        | 26.3    | 26.3    |
| 1848   |                       |        |        | -17.2   | -17.2   | -17.2    |                       |        |        | 25.8    | 25.8    |
| 1850   |                       |        |        | -17.4   | -17.4   | -17.4    |                       |        |        | 25.4    | 25.4    |
| 1852   |                       |        |        | -17.1   | -17.1   | -17.1    |                       |        |        | 24.9    | 24.9    |
| 1854   |                       |        |        | -17.3   | -17.3   | -17.3    |                       |        |        | 26.7    | 26.7    |
| 1856   |                       |        |        | -17.9   | -17.9   | -17.9    |                       |        |        | 25.6    | 25.6    |
| 1858   |                       |        |        | -16.6   | -16.6   | -16.6    |                       |        |        | 25.4    | 25.4    |
| 1860   |                       |        |        | -16.7   | -16.7   | -16.7    |                       |        |        | 26.3    | 26.3    |
| 1862   |                       |        |        | -16.9   | -16.9   | -16.9    |                       |        |        | 25.5    | 25.5    |
| 1864   |                       |        |        | -16.7   | -16.7   | -16.7    |                       |        |        | 25.6    | 25.6    |
| 1866   |                       |        |        | -17.3   | -17.3   | -17.3    |                       |        |        | 25.3    | 25.3    |
| 1868   |                       |        |        | -16.6   | -16.6   | -16.6    |                       |        |        | 25.1    | 25.1    |
| 1870   |                       |        |        | -17.0   | -17.0   | -17.0    |                       |        |        | 25.8    | 25.8    |
| 1872   |                       |        |        | -16.9   | -16.9   | -16.9    |                       |        |        | 25.3    | 25.3    |
| 1874   |                       |        |        | -17.2   | -17.2   | -17.2    |                       |        |        | 25.3    | 25.3    |
| 1876   |                       |        |        | -16.9   | -16.9   | -16.9    |                       |        |        | 26.6    | 26.6    |
| 1878   |                       |        |        | -16.9   | -16.9   | -16.9    |                       |        |        | 24.6    | 24.6    |
| 1880   |                       |        |        | -17.0   | -17.0   | -17.0    |                       |        |        | 26.7    | 26.7    |
| 1881   |                       |        |        | -16.3   | -16.3   | -16.3    |                       |        |        | 25.3    | 25.3    |
| 1882   |                       |        |        | -16.7   | -16.7   | -16.7    |                       |        |        | 25.2    | 25.2    |
| 1883   |                       |        |        | -16.6   | -16.6   | -16.6    |                       |        |        | 25.8    | 25.8    |
| 1884   |                       |        |        | -16.6   | -16.6   | -16.6    |                       |        |        | 26.5    | 26.5    |
| 1885   |                       |        |        | -17.0   | -17.0   | -17.0    |                       |        |        | 26.3    | 26.3    |
| 1886   |                       |        |        | -17.2   | -17.2   | -17.2    |                       |        |        | 25.0    | 25.0    |
| 1887   |                       |        |        | -16.5   | -16.5   | -16.4    |                       |        |        | 26.0    | 26.0    |
| 1888   |                       |        |        | -16.9   | -16.9   | -16.9    |                       |        |        | 24.4    | 24.4    |
| 1889   |                       |        |        | -16.6   | -16.6   | -16.6    |                       |        |        | 23.5    | 23.5    |
| 1890   |                       |        |        | -16.8   | -16.8   | -16.8    |                       |        |        | 25.3    | 25.3    |
| 1891   |                       |        |        | -16.1   | -16.1   | -16.1    |                       |        |        | 24.5    | 24.5    |
| 1892   |                       |        |        | -16.1   | -16.1   | -16.0    |                       |        |        | 25.6    | 25.6    |
| 1893   |                       |        |        | -16.6   | -16.6   | -16.5    |                       |        |        | 25.0    | 25.0    |
| 1894   |                       |        |        | -16.7   | -16.7   | -16.6    |                       |        |        | 23.1    | 23.1    |

Section 5 – Annexe II – Tableaux des résultats dendrogéochimiques

| Années | $\delta^{13}\text{C}$ |        |        |         |         |          | $\delta^{18}\text{O}$ |        |        |         |         |
|--------|-----------------------|--------|--------|---------|---------|----------|-----------------------|--------|--------|---------|---------|
|        | TAD-02                | TAD-15 | TAD-30 | Combiné | Moyenne | PIN_site | TAD-02                | TAD-15 | TAD-30 | Combiné | Moyenne |
| 1895   |                       |        |        | -15.7   | -15.7   | -15.7    |                       |        |        | 25.3    | 25.3    |
| 1896   |                       |        |        | -16.0   | -16.0   | -16.0    |                       |        |        | 26.1    | 26.1    |
| 1897   |                       |        |        | -16.2   | -16.2   | -16.1    |                       |        |        | 24.6    | 24.6    |
| 1898   |                       |        |        | -16.3   | -16.3   | -16.3    |                       |        |        | 26.4    | 26.4    |
| 1899   |                       |        |        | -16.1   | -16.1   | -16.1    |                       |        |        | 24.1    | 24.1    |
| 1900   |                       |        |        | -16.0   | -16.0   | -15.9    |                       |        |        | 25.2    | 25.2    |
| 1901   |                       |        |        | -17.2   | -17.2   | -17.2    |                       |        |        | 25.6    | 25.6    |
| 1902   |                       |        |        | -16.8   | -16.8   | -16.8    |                       |        |        | 25.5    | 25.5    |
| 1903   |                       |        |        | -15.9   | -15.9   | -15.8    |                       |        |        | 27.5    | 27.5    |
| 1904   |                       |        |        | -16.8   | -16.8   | -16.8    |                       |        |        | 24.8    | 24.8    |
| 1905   |                       |        |        | -16.5   | -16.5   | -16.5    |                       |        |        | 26.5    | 26.5    |
| 1906   |                       |        |        | -16.4   | -16.4   | -16.3    |                       |        |        | 26.5    | 26.5    |
| 1907   |                       |        |        | -17.2   | -17.2   | -17.2    |                       |        |        | 25.2    | 25.2    |
| 1908   |                       |        |        | -16.8   | -16.8   | -16.8    |                       |        |        | 27.3    | 27.3    |
| 1909   |                       |        |        | -17.0   | -17.0   | -17.0    |                       |        |        | 25.9    | 25.9    |
| 1910   |                       |        |        | -17.2   | -17.2   | -17.2    |                       |        |        | 24.3    | 24.3    |
| 1911   |                       |        |        | -16.8   | -16.8   | -16.8    |                       |        |        | 27.5    | 27.5    |
| 1912   |                       |        |        | -17.1   | -17.1   | -17.0    |                       |        |        | 27.9    | 27.9    |
| 1913   |                       |        |        | -16.8   | -16.8   | -16.7    |                       |        |        | 26.3    | 26.3    |
| 1914   |                       |        |        | -16.5   | -16.5   | -16.5    |                       |        |        | 26.8    | 26.8    |
| 1915   |                       |        |        | -16.6   | -16.6   | -16.6    |                       |        |        | 25.5    | 25.5    |
| 1916   | -18.4                 | -16.3  | -16.4  |         | -17.0   | -17.0    | 24.9                  | 24.8   | 24.8   |         | 24.8    |
| 1918   | -17.8                 | -17.7  | -18.6  |         | -18.0   | -18.1    | 25.6                  | 25.8   | 26.5   |         | 26.0    |
| 1920   | -16.2                 | -16.7  | -17.4  |         | -16.8   | -16.7    | 26.8                  | 26.3   | 26.2   |         | 26.4    |
| 1922   | -16.8                 | -16.5  | -17.2  |         | -16.8   | -16.8    | 26.2                  | 25.5   | 25.5   |         | 25.7    |
| 1924   | -16.9                 | -16.3  | -16.5  |         | -16.6   | -16.5    | 24.8                  | 24.7   | 24.6   |         | 24.7    |
| 1926   | -17.6                 | -17.3  | -16.3  |         | -17.0   | -17.0    | 25.6                  | 25.5   | 25.2   |         | 25.4    |
| 1928   | -17.5                 | -17.3  | -17.0  |         | -17.3   | -17.3    | 24.9                  | 24.7   | 25.1   |         | 24.9    |
| 1930   | -17.0                 | -17.5  | -16.3  |         | -16.9   | -16.9    | 25.8                  | 25.1   | 24.9   |         | 25.3    |
| 1932   | -16.5                 | -17.1  | -16.5  |         | -16.7   | -16.7    | 25.5                  | 24.8   | 25.0   |         | 25.1    |
| 1934   | -16.3                 | -17.1  | -17.3  |         | -16.9   | -16.9    | 25.4                  | 24.8   | 24.5   |         | 24.9    |
| 1936   | -17.3                 | -15.6  | -15.9  |         | -16.3   | -16.2    | 24.6                  | 25.1   | 25.1   |         | 24.9    |
| 1938   | -17.1                 | -16.6  | -16.3  |         | -16.7   | -16.6    | 25.0                  | 24.8   | 24.9   |         | 24.9    |
| 1940   | -16.3                 | -16.3  | -16.4  |         | -16.3   | -16.3    | 26.5                  | 26.1   | 25.8   |         | 26.1    |
| 1942   | -17.1                 | -16.7  | -15.7  |         | -16.5   | -16.4    | 24.8                  | 25.9   | 24.4   |         | 25.1    |
| 1944   | -15.2                 | -15.8  | -16.2  |         | -15.7   | -15.6    | 25.8                  | 25.9   | 25.6   |         | 25.8    |
| 1946   | -14.4                 | -16.4  | -15.6  |         | -15.5   | -15.3    | 26.2                  | 26.2   | 25.7   |         | 26.0    |
| 1948   | -15.2                 | -15.4  | -15.2  |         | -15.3   | -15.1    | 26.7                  | 27.0   | 26.3   |         | 26.7    |
| 1950   | -15.2                 | -14.7  | -15.0  |         | -15.0   | -14.8    | 26.8                  | 26.0   | 25.9   |         | 26.2    |
| 1952   | -15.6                 | -14.9  | -14.9  |         | -15.1   | -14.9    | 26.3                  | 25.8   | 25.9   |         | 26.0    |
| 1954   | -15.4                 | -15.7  | -14.7  |         | -15.2   | -15.0    | 26.4                  | 26.3   | 25.9   |         | 26.2    |
| 1956   | -15.6                 | -15.1  | -15.3  |         | -15.3   | -15.2    | 26.1                  | 26.1   | 26.1   |         | 26.1    |
| 1958   | -16.1                 | -16.3  | -15.2  |         | -15.9   | -15.7    | 26.8                  | 26.6   | 26.2   |         | 26.5    |
| 1960   | -14.8                 | -15.1  | -15.1  |         | -15.0   | -14.7    | 26.7                  | 26.0   | 25.5   |         | 26.0    |
| 1962   | -15.4                 | -15.2  | -14.9  |         | -15.2   | -14.9    | 26.0                  | 26.4   | 25.7   |         | 26.0    |
| 1964   | -14.9                 | -15.1  | -14.4  |         | -14.8   | -14.5    | 25.7                  | 25.9   | 25.6   |         | 25.7    |
| 1966   | -15.0                 | -15.8  | -15.5  |         | -15.5   | -15.2    | 25.7                  | 25.3   | 25.0   |         | 25.3    |
| 1968   | -15.2                 | -14.7  | -13.9  |         | -14.6   | -14.2    | 26.2                  | 25.7   | 25.0   |         | 25.6    |
| 1970   | -15.5                 | -14.1  | -13.8  |         | -14.5   | -14.1    | 26.8                  | 25.9   | 25.8   |         | 26.1    |
| 1971   | -14.8                 | -14.6  | -14.3  |         | -14.5   | -14.1    | 26.1                  | 25.2   | 24.9   |         | 25.4    |
| 1972   | -15.6                 | -14.6  | -14.6  |         | -14.9   | -14.6    | 25.5                  | 25.5   | 24.8   |         | 25.3    |
| 1973   | -14.4                 | -14.6  | -13.4  |         | -14.1   | -13.6    | 24.8                  | 25.2   | 24.4   |         | 24.8    |
| 1974   | -14.0                 | -14.1  | -13.1  |         | -13.7   | -13.2    | 26.5                  | 26.2   | 25.8   |         | 26.2    |
| 1975   | -14.1                 | -14.7  | -13.2  |         | -14.0   | -13.5    | 26.5                  | 26.6   | 25.9   |         | 26.3    |

| Années | $\delta^{13}\text{C}$ |        |        |         |         |          | $\delta^{18}\text{O}$ |        |        |         |         |
|--------|-----------------------|--------|--------|---------|---------|----------|-----------------------|--------|--------|---------|---------|
|        | TAD-02                | TAD-15 | TAD-30 | Combiné | Moyenne | PIN_site | TAD-02                | TAD-15 | TAD-30 | Combiné | Moyenne |
| 1976   | -15.7                 | -15.0  | -13.4  |         | -14.7   | -14.3    | 25.7                  | 25.6   | 23.9   |         | 25.1    |
| 1977   | -15.7                 | -15.4  | -14.0  |         | -15.0   | -14.7    | 24.9                  | 24.4   | 23.7   |         | 24.3    |
| 1978   | -13.7                 | -14.2  | -14.8  |         | -14.2   | -13.7    | 26.1                  | 25.5   | 25.0   |         | 25.5    |
| 1979   | -15.4                 | -14.3  | -13.7  |         | -14.5   | -14.0    | 26.3                  | 26.2   | 25.7   |         | 26.1    |
| 1980   | -14.9                 | -14.4  | -14.1  |         | -14.5   | -14.0    | 26.0                  | 25.3   | 25.6   |         | 25.6    |
| 1981   | -14.9                 | -14.6  | -14.0  |         | -14.5   | -14.0    | 26.6                  | 25.8   | 25.4   |         | 25.9    |
| 1982   | -15.0                 | -15.2  | -14.8  |         | -15.0   | -14.6    | 25.6                  | 25.0   | 24.1   |         | 24.9    |
| 1983   | -14.4                 | -14.7  | -13.7  |         | -14.2   | -13.7    | 26.2                  | 25.2   | 25.2   |         | 25.5    |
| 1984   | -15.1                 | -14.9  | -15.1  |         | -15.0   | -14.6    | 26.3                  | 26.3   | 25.6   |         | 26.1    |
| 1985   | -15.0                 | -15.1  | -14.6  |         | -14.9   | -14.4    | 25.9                  | 26.1   | 25.9   |         | 26.0    |
| 1986   | -15.0                 | -15.5  | -14.6  |         | -15.0   | -14.6    | 25.5                  | 26.3   | 25.6   |         | 25.8    |
| 1987   | -14.4                 | -15.5  | -14.4  |         | -14.7   | -14.2    | 27.0                  | 26.6   | 26.4   |         | 26.6    |
| 1988   | -14.7                 | -15.3  | -13.8  |         | -14.6   | -14.0    | 25.3                  | 25.1   | 24.8   |         | 25.1    |
| 1989   | -14.8                 | -14.8  | -14.0  |         | -14.5   | -13.9    | 25.7                  | 25.0   | 25.7   |         | 25.5    |
| 1990   | -14.3                 | -15.0  | -14.1  |         | -14.5   | -13.8    | 26.4                  | 26.0   | 25.6   |         | 26.0    |
| 1991   | -14.7                 | -14.1  | -13.9  |         | -14.2   | -13.5    | 27.5                  | 26.4   | 26.4   |         | 26.8    |
| 1992   | -14.1                 | -14.4  | -13.8  |         | -14.1   | -13.4    | 25.7                  | 25.4   | 24.6   |         | 25.2    |
| 1993   | -13.8                 | -14.4  | -13.7  |         | -14.0   | -13.1    | 21.5                  | 24.2   | 24.0   |         | 23.2    |
| 1994   | -13.9                 | -14.7  | -13.9  |         | -14.2   | -13.4    | 24.9                  | 25.3   | 25.0   |         | 25.1    |
| 1995   | -13.7                 | -14.6  | -13.5  |         | -13.9   | -13.1    | 26.8                  | 26.0   | 25.5   |         | 26.1    |
| 1996   | -14.5                 | -14.6  | -13.8  |         | -14.3   | -13.5    | 25.1                  | 25.0   | 24.8   |         | 25.0    |
| 1997   | -14.4                 | -14.9  | -14.2  |         | -14.5   | -13.7    | 25.4                  | 24.9   | 25.4   |         | 25.3    |
| 1998   | -14.4                 | -15.5  | -14.0  |         | -14.6   | -13.9    | 24.9                  | 25.3   | 25.1   |         | 25.1    |
| 1999   | -14.4                 | -14.7  | -14.2  |         | -14.4   | -13.6    | 26.2                  | 25.1   | 25.6   |         | 25.6    |
| 2000   | -14.4                 | -15.5  | -13.4  |         | -14.4   | -13.5    | 25.4                  | 25.3   | 25.9   |         | 25.5    |
| 2001   | -14.7                 | -14.1  | -13.4  |         | -14.1   | -13.0    | 26.0                  | 25.0   | 25.7   |         | 25.6    |
| 2002   | -14.8                 | -14.1  | -13.4  |         | -14.1   | -13.0    | 26.7                  | 26.0   | 26.9   |         | 26.5    |
| 2003   | -14.5                 | -14.2  | -15.1  |         | -14.6   | -13.5    | 24.4                  | 24.6   | 24.5   |         | 24.5    |
| 2004   | -14.9                 | -14.8  | -15.1  |         | -14.9   | -13.9    | 25.3                  | 24.9   | 24.3   |         | 24.8    |
| 2005   | -14.4                 | -15.0  | -14.5  |         | -14.6   | -13.4    | 25.2                  | 26.0   | 27.1   |         | 26.1    |
| 2006   | -14.4                 | -15.2  | -14.9  |         | -14.9   | -13.6    | 25.7                  | 26.3   | 25.5   |         | 25.8    |
| 2007   | -14.9                 | -15.8  | -15.6  |         | -15.4   | -14.3    | 25.6                  | 24.5   | 25.8   |         | 25.3    |

**Tableau 2.** Valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  et concentrations en azote dans les épinettes rouges du site de Québec. Les cernes de mêmes années des trois arbres utilisés pour les analyses isotopiques ont été combinés entre 1840 et 1979.

| Années | $\delta^{15}\text{N}$ |        |        |         |         | [N]    |        |        |         |         |
|--------|-----------------------|--------|--------|---------|---------|--------|--------|--------|---------|---------|
|        | TAD-02                | TAD-15 | TAD-30 | Combiné | Moyenne | TAD-02 | TAD-15 | TAD-30 | Combiné | Moyenne |
| 1840   |                       |        |        | -1.9    | -1.9    |        |        |        | 0.027   | 0.027   |
| 1842   |                       |        |        | -1.6    | -1.6    |        |        |        | 0.039   | 0.039   |
| 1844   |                       |        |        | -2.3    | -2.3    |        |        |        | 0.033   | 0.033   |
| 1846   |                       |        |        | -2.2    | -2.2    |        |        |        | 0.027   | 0.027   |
| 1848   |                       |        |        | -2.5    | -2.5    |        |        |        | 0.028   | 0.028   |
| 1850   |                       |        |        | -1.8    | -1.8    |        |        |        | 0.027   | 0.027   |
| 1852   |                       |        |        | -2.0    | -2.0    |        |        |        | 0.036   | 0.036   |
| 1854   |                       |        |        | -1.4    | -1.4    |        |        |        | 0.039   | 0.039   |
| 1856   |                       |        |        | -2.0    | -2.0    |        |        |        | 0.033   | 0.033   |
| 1858   |                       |        |        | -1.4    | -1.4    |        |        |        | 0.027   | 0.027   |
| 1860   |                       |        |        | -2.4    | -2.4    |        |        |        | 0.028   | 0.028   |
| 1862   |                       |        |        | -1.6    | -1.6    |        |        |        | 0.037   | 0.037   |
| 1864   |                       |        |        | -2.5    | -2.5    |        |        |        | 0.035   | 0.035   |
| 1866   |                       |        |        | -1.9    | -1.9    |        |        |        | 0.026   | 0.026   |

| Ann es | $\delta^{15}\text{N}$ |        |        |         |         | [N]    |        |        |         |         |
|--------|-----------------------|--------|--------|---------|---------|--------|--------|--------|---------|---------|
|        | TAD-02                | TAD-15 | TAD-30 | Combin  | Moyenne | TAD-02 | TAD-15 | TAD-30 | Combin  | Moyenne |
| 1868   |                       |        |        | -1.6    | -1.6    |        |        |        | 0.026   | 0.026   |
| 1870   |                       |        |        | -1.6    | -1.6    |        |        |        | 0.026   | 0.026   |
| 1872   |                       |        |        | -2.4    | -2.4    |        |        |        | 0.034   | 0.034   |
| 1874   |                       |        |        | -1.6    | -1.6    |        |        |        | 0.038   | 0.038   |
| 1876   |                       |        |        | -1.0    | -1.0    |        |        |        | 0.030   | 0.030   |
| 1878   |                       |        |        | -1.9    | -1.9    |        |        |        | 0.028   | 0.028   |
| 1880   |                       |        |        | -1.5    | -1.5    |        |        |        | 0.026   | 0.026   |
| 1881   |                       |        |        | -0.4    | -0.4    |        |        |        | 0.035   | 0.035   |
| 1882   |                       |        |        | -1.3    | -1.3    |        |        |        | 0.035   | 0.035   |
| 1883   |                       |        |        | -1.6    | -1.6    |        |        |        | 0.028   | 0.028   |
| 1884   |                       |        |        | -2.2    | -2.2    |        |        |        | 0.026   | 0.026   |
| 1885   |                       |        |        | -1.4    | -1.4    |        |        |        | 0.036   | 0.036   |
| 1886   |                       |        |        | -2.2    | -2.2    |        |        |        | 0.034   | 0.034   |
| 1887   |                       |        |        | -1.4    | -1.4    |        |        |        | 0.039   | 0.039   |
| 1888   |                       |        |        | -1.6    | -1.6    |        |        |        | 0.030   | 0.030   |
| 1889   |                       |        |        | -1.2    | -1.2    |        |        |        | 0.025   | 0.025   |
| 1890   |                       |        |        | -0.9    | -0.9    |        |        |        | 0.035   | 0.035   |
| 1891   |                       |        |        | -1.3    | -1.3    |        |        |        | 0.036   | 0.036   |
| 1892   |                       |        |        | -0.3    | -0.3    |        |        |        | 0.037   | 0.037   |
| 1893   |                       |        |        | -1.3    | -1.3    |        |        |        | 0.026   | 0.026   |
| 1894   |                       |        |        | -1.9    | -1.9    |        |        |        | 0.026   | 0.026   |
| 1895   |                       |        |        | -1.5    | -1.5    |        |        |        | 0.035   | 0.035   |
| 1896   |                       |        |        | -1.4    | -1.4    |        |        |        | 0.035   | 0.035   |
| 1897   |                       |        |        | -1.6    | -1.6    |        |        |        | 0.036   | 0.036   |
| 1898   |                       |        |        | -1.5    | -1.5    |        |        |        | 0.026   | 0.026   |
| 1899   |                       |        |        | -1.4    | -1.4    |        |        |        | 0.034   | 0.034   |
| 1900   |                       |        |        | -1.7    | -1.7    |        |        |        | 0.036   | 0.036   |
| 1901   |                       |        |        | -1.2    | -1.2    |        |        |        | 0.036   | 0.036   |
| 1902   |                       |        |        | -1.3    | -1.3    |        |        |        | 0.037   | 0.037   |
| 1903   |                       |        |        | -2.0    | -2.0    |        |        |        | 0.029   | 0.029   |
| 1904   |                       |        |        | -0.8    | -0.8    |        |        |        | 0.043   | 0.043   |
| 1905   |                       |        |        | -1.0    | -1.0    |        |        |        | 0.035   | 0.035   |
| 1906   |                       |        |        | -1.4    | -1.4    |        |        |        | 0.036   | 0.036   |
| 1907   |                       |        |        | -1.1    | -1.1    |        |        |        | 0.037   | 0.037   |
| 1908   |                       |        |        | -1.8    | -1.8    |        |        |        | 0.024   | 0.024   |
| 1909   |                       |        |        | -1.6    | -1.6    |        |        |        | 0.036   | 0.036   |
| 1910   |                       |        |        | -1.3    | -1.3    |        |        |        | 0.036   | 0.036   |
| 1911   |                       |        |        | -1.9    | -1.9    |        |        |        | 0.036   | 0.036   |
| 1912   |                       |        |        | -1.3    | -1.3    |        |        |        | 0.037   | 0.037   |
| 1913   |                       |        |        | -1.5    | -1.5    |        |        |        | 0.032   | 0.032   |
| 1914   |                       |        |        | -1.7    | -1.7    |        |        |        | 0.041   | 0.041   |
| 1915   |                       |        |        | -1.4    | -1.4    |        |        |        | 0.035   | 0.035   |
| 1916   | -0.9                  | -1.0   | -1.1   |         | -1.0    | 0.029  | 0.050  | 0.030  |         | 0.036   |
| 1918   | -1.4                  | -1.5   | -0.8   |         | -1.2    | 0.030  | 0.031  | 0.027  |         | 0.030   |
| 1920   | -0.5                  | -2.0   | -1.0   |         | -1.2    | 0.028  | 0.028  | 0.026  |         | 0.028   |
| 1922   | 0.1                   | -0.9   | -1.4   |         | -0.8    | 0.026  | 0.032  | 0.033  |         | 0.030   |
| 1924   | -1.0                  | -1.1   | -0.6   |         | -0.9    | 0.039  | 0.048  | 0.031  |         | 0.040   |
| 1926   | -0.5                  | -0.9   | -0.2   |         | -0.5    | 0.027  | 0.046  | 0.027  |         | 0.033   |
| 1928   | -0.3                  | -1.2   | -1.2   |         | -0.9    | 0.030  | 0.032  | 0.028  |         | 0.030   |
| 1930   | -0.5                  | -0.8   | -1.0   |         | -0.7    | 0.031  | 0.032  | 0.027  |         | 0.030   |
| 1932   | -0.8                  | -1.1   | -0.6   |         | -0.8    | 0.029  | 0.026  | 0.029  |         | 0.028   |
| 1934   | -0.7                  | -1.9   | -0.3   |         | -1.0    | 0.039  | 0.047  | 0.032  |         | 0.040   |
| 1936   | -0.5                  | -0.7   | -1.4   |         | -0.9    | 0.026  | 0.044  | 0.026  |         | 0.032   |
| 1938   | -0.2                  | -1.1   | -0.4   |         | -0.5    | 0.031  | 0.033  | 0.035  |         | 0.033   |

| Années | $\delta^{15}\text{N}$ |        |        |         |         | [N]    |        |        |         |         |
|--------|-----------------------|--------|--------|---------|---------|--------|--------|--------|---------|---------|
|        | TAD-02                | TAD-15 | TAD-30 | Combiné | Moyenne | TAD-02 | TAD-15 | TAD-30 | Combiné | Moyenne |
| 1940   | -0.6                  | -1.2   | -0.4   |         | -0.8    | 0.029  | 0.028  | 0.026  |         | 0.028   |
| 1942   | 0.1                   | -0.2   | -1.3   |         | -0.5    | 0.033  | 0.026  | 0.023  |         | 0.027   |
| 1944   | -0.9                  | -0.8   | -0.5   |         | -0.7    | 0.038  | 0.045  | 0.034  |         | 0.039   |
| 1946   | -1.0                  | -0.7   | 0.2    |         | -0.5    | 0.029  | 0.045  | 0.028  |         | 0.034   |
| 1948   | -1.7                  | -0.5   | -0.6   |         | -1.0    | 0.026  | 0.030  | 0.022  |         | 0.026   |
| 1950   | -1.3                  | -0.5   | -1.3   |         | -1.0    | 0.026  | 0.031  | 0.028  |         | 0.028   |
| 1952   | -1.5                  | -0.4   | -0.7   |         | -0.9    | 0.026  | 0.026  | 0.029  |         | 0.027   |
| 1954   | 0.1                   | -1.3   | -0.4   |         | -0.5    | 0.040  | 0.028  | 0.032  |         | 0.033   |
| 1956   | -1.0                  | -1.0   | -1.7   |         | -1.2    | 0.030  | 0.046  | 0.027  |         | 0.034   |
| 1958   | -0.7                  | -1.2   | -1.4   |         | -1.1    | 0.029  | 0.029  | 0.027  |         | 0.028   |
| 1960   | -2.2                  | -1.7   | -1.7   |         | -1.9    | 0.028  | 0.028  | 0.025  |         | 0.027   |
| 1962   | -1.1                  | -2.0   | -1.4   |         | -1.5    | 0.028  | 0.031  | 0.028  |         | 0.029   |
| 1964   | -0.7                  | -1.7   | -2.0   |         | -1.5    | 0.039  | 0.046  | 0.026  |         | 0.037   |
| 1966   | -1.4                  | -1.2   | -1.8   |         | -1.5    | 0.027  | 0.046  | 0.031  |         | 0.035   |
| 1968   | -2.8                  | -1.6   | -0.6   |         | -1.7    | 0.029  | 0.033  | 0.028  |         | 0.030   |
| 1970   | -2.0                  | -1.2   | -1.1   |         | -1.4    | 0.028  | 0.031  | 0.030  |         | 0.029   |
| 1971   | -2.0                  | -1.5   | -1.8   |         | -1.7    | 0.027  | 0.036  | 0.026  |         | 0.030   |
| 1972   | -1.3                  | -0.9   | -1.0   |         | -1.1    | 0.035  | 0.036  | 0.028  |         | 0.033   |
| 1973   | -0.9                  | -1.3   | -0.4   |         | -0.8    | 0.028  | 0.043  | 0.022  |         | 0.031   |
| 1974   | -1.8                  | -1.8   | -1.3   |         | -1.6    | 0.031  | 0.051  | 0.025  |         | 0.036   |
| 1975   | -1.8                  | -1.6   | -2.2   |         | -1.9    | 0.030  | 0.035  | 0.042  |         | 0.036   |
| 1976   | -2.4                  | -0.4   | -1.6   |         | -1.5    | 0.033  | 0.048  | 0.028  |         | 0.036   |
| 1977   | -1.9                  | -1.1   | -1.5   |         | -1.5    | 0.043  | 0.052  | 0.029  |         | 0.041   |
| 1978   | -1.2                  | -2.1   | -1.4   |         | -1.5    | 0.034  | 0.052  | 0.022  |         | 0.036   |
| 1979   | -2.2                  | -1.4   | -1.5   |         | -1.7    | 0.035  | 0.041  | 0.025  |         | 0.034   |
| 1980   | -1.5                  | -1.2   | -1.1   |         | -1.3    | 0.036  | 0.053  | 0.044  |         | 0.044   |
| 1981   | -2.5                  | -1.0   | -1.9   |         | -1.8    | 0.040  | 0.043  | 0.033  |         | 0.039   |
| 1982   | -1.7                  | -1.7   | -1.8   |         | -1.7    | 0.043  | 0.059  | 0.036  |         | 0.046   |
| 1983   | -2.4                  | -1.2   | -1.4   |         | -1.7    | 0.035  | 0.044  | 0.027  |         | 0.035   |
| 1984   | -2.7                  | -1.6   | -0.9   |         | -1.7    | 0.036  | 0.042  | 0.045  |         | 0.041   |
| 1985   | -2.4                  | -1.1   | -1.4   |         | -1.6    | 0.037  | 0.092  | 0.049  |         | 0.059   |
| 1986   | -3.1                  | -2.6   | -1.6   |         | -2.4    | 0.041  | 0.045  | 0.035  |         | 0.040   |
| 1987   | -2.4                  | -2.0   | -2.2   |         | -2.2    | 0.048  | 0.054  | 0.032  |         | 0.045   |
| 1988   | -2.3                  | -1.9   | -2.9   |         | -2.4    | 0.043  | 0.057  | 0.030  |         | 0.043   |
| 1989   | -2.7                  | -2.3   | -1.5   |         | -2.1    | 0.044  | 0.056  | 0.030  |         | 0.043   |
| 1990   | -2.4                  | -0.6   | -0.9   |         | -1.3    | 0.041  | 0.053  | 0.037  |         | 0.044   |
| 1991   | -3.5                  | -1.7   | -1.8   |         | -2.3    | 0.044  | 0.062  | 0.048  |         | 0.051   |
| 1992   | -2.5                  | -1.9   | -1.3   |         | -1.9    | 0.052  | 0.054  | 0.055  |         | 0.054   |
| 1993   | -2.4                  | -2.1   | -1.7   |         | -2.1    | 0.044  | 0.047  | 0.039  |         | 0.043   |
| 1994   | -1.9                  | -1.7   | -1.3   |         | -1.6    | 0.053  | 0.078  | 0.043  |         | 0.058   |
| 1995   | -2.2                  | -2.1   | -0.4   |         | -1.6    | 0.051  | 0.055  | 0.045  |         | 0.050   |
| 1996   | -2.4                  | -1.7   | -0.3   |         | -1.5    | 0.041  | 0.067  | 0.064  |         | 0.057   |
| 1997   | -2.2                  | -2.8   | -0.9   |         | -2.0    | 0.057  | 0.057  | 0.047  |         | 0.054   |
| 1998   | -1.7                  | -2.7   | -0.9   |         | -1.8    | 0.054  | 0.057  | 0.037  |         | 0.049   |
| 1999   | -2.4                  | -1.9   | -1.7   |         | -2.0    | 0.046  | 0.065  | 0.052  |         | 0.054   |
| 2000   | -2.8                  | -2.0   | -1.8   |         | -2.2    | 0.050  | 0.056  | 0.057  |         | 0.054   |
| 2001   | -2.7                  | -1.6   | -2.5   |         | -2.3    | 0.045  | 0.061  | 0.028  |         | 0.045   |
| 2002   | -2.8                  | -2.4   | -1.7   |         | -2.3    | 0.060  | 0.055  | 0.042  |         | 0.052   |
| 2003   | -2.6                  | -1.8   | -1.9   |         | -2.1    | 0.066  | 0.067  | 0.045  |         | 0.059   |
| 2004   | -2.4                  | -1.9   | -2.2   |         | -2.2    | 0.065  | 0.062  | 0.052  |         | 0.060   |
| 2005   | -2.9                  | -2.3   | -2.2   |         | -2.5    | 0.058  | 0.055  | 0.057  |         | 0.057   |
| 2006   | -2.2                  | -1.7   | -2.0   |         | -2.0    | 0.086  | 0.072  | 0.059  |         | 0.073   |
| 2007   | -3.0                  | -1.5   | -2.7   |         | -2.4    | 0.191  | 0.310  | 0.231  |         | 0.244   |

**Tableau 3.** Concentrations métalliques dans les épinettes rouges du site de Québec. Les analyses ont été réalisées sur la combinaison dans les cernes de mêmes années des trois arbres étudiés.

| Années | [Al]<br>(ppm) | [Ca]<br>(ppm) | [Mn]<br>(ppm) | [Cu]<br>(ppb) | [Zn]<br>(ppb) | [As]<br>(ppb) | [Mo]<br>(ppb) | [Cd]<br>(ppb) | [Sb]<br>(ppb) | [Tl]<br>(ppb) | [Pb]<br>(ppb) |
|--------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 1840   | 2.75          | 665.45        | 77.46         | 0.38          | 11.22         | 1.00          | 2.57          | 55.87         | 4.13          | 6.48          | 25.20         |
| 1842   | 3.12          | 798.94        | 87.72         | 0.56          | 13.01         | 1.16          | 3.11          | 58.55         | 1.42          | 6.85          | 16.32         |
| 1844   | 2.91          | 742.67        | 80.65         | 0.51          | 11.98         | 1.92          | 4.98          | 58.32         | 1.20          | 6.72          | 19.16         |
| 1846   | 6.60          | 719.58        | 85.32         | 0.50          | 12.17         | 1.37          | 5.80          | 64.50         | 1.63          | 6.66          | 17.81         |
| 1848   | 2.32          | 650.21        | 73.71         | 0.43          | 11.63         | 1.23          | 6.28          | 56.55         | 1.39          | 5.79          | 12.88         |
| 1850   | 2.38          | 651.46        | 75.81         | 0.80          | 11.22         | 1.23          | 5.19          | 54.21         | 1.16          | 6.23          | 11.08         |
| 1852   | 2.07          | 620.35        | 76.51         | 0.42          | 11.06         | 1.46          | 5.74          | 56.97         | 0.90          | 6.81          | 8.85          |
| 1854   | 2.22          | 640.28        | 74.44         | 0.39          | 13.77         | 1.85          | 6.37          | 58.55         | 0.96          | 6.08          | 11.64         |
| 1856   | 2.11          | 607.05        | 78.36         | 0.43          | 14.09         | 1.71          | 7.32          | 55.17         | 1.22          | 6.20          | 14.25         |
| 1858   | 2.55          | 465.88        | 59.44         | 0.41          | 10.87         | 2.05          | 34.43         | 61.50         | 1.47          | 7.96          | 28.56         |
| 1860   | 3.62          | 647.60        | 75.00         | 1.16          | 12.66         | 1.27          | 4.68          | 61.84         | 0.77          | 6.14          | 36.91         |
| 1862   | 2.15          | 605.30        | 69.17         | 0.34          | 10.84         | 1.14          | 5.15          | 56.29         | 0.64          | 5.69          | 12.72         |
| 1864   | 2.00          | 630.85        | 75.16         | 0.35          | 11.90         | 0.93          | 2.80          | 63.06         | 0.56          | 7.54          | 7.90          |
| 1866   | 2.06          | 585.11        | 69.36         | 0.37          | 10.78         | 1.37          | 3.35          | 57.28         | 0.83          | 6.89          | 9.29          |
| 1868   | 2.65          | 647.17        | 73.84         | 0.40          | 12.01         | 0.95          | 4.92          | 63.09         | 0.78          | 6.47          | 11.13         |
| 1870   | 1.98          | 554.72        | 67.36         | 0.35          | 10.15         | 1.66          | 3.60          | 56.59         | 0.84          | 5.65          | 9.19          |
| 1872   | 2.10          | 600.76        | 73.39         | 0.36          | 11.83         | 1.24          | 3.12          | 66.13         | 0.64          | 7.03          | 10.36         |
| 1874   | 2.82          | 572.14        | 69.27         | 0.40          | 12.08         | 1.16          | 3.35          | 66.22         | 0.67          | 5.95          | 11.71         |
| 1876   | 3.49          | 624.01        | 74.16         | 0.65          | 13.49         | 0.94          | 4.01          | 74.14         | 0.66          | 6.66          | 7.98          |
| 1878   | 2.71          | 589.06        | 67.57         | 0.42          | 11.52         | 1.38          | 8.27          | 62.70         |               | 6.03          | 14.97         |
| 1880   | 2.22          | 535.05        | 63.42         | 0.36          | 9.82          | 0.89          | 5.12          | 64.11         | 0.77          | 6.08          | 32.70         |
| 1881   | 2.48          | 554.59        | 66.14         | 0.38          | 10.59         | 0.92          | 1.99          | 76.67         | 1.63          | 6.07          | 52.21         |
| 1882   | 3.15          | 643.52        | 74.32         | 0.39          | 11.78         | 1.08          | 1.74          | 84.36         | 0.70          | 6.84          | 19.54         |
| 1883   | 2.62          | 575.89        | 69.01         | 0.39          | 10.94         | 1.04          | 3.14          | 80.23         | 2.19          | 6.29          | 25.44         |
| 1884   | 2.61          | 552.93        | 61.86         | 0.39          | 9.77          | 0.81          | 4.72          | 52.42         | 1.49          | 6.31          | 84.27         |
| 1885   | 3.34          | 573.21        | 66.77         | 0.39          | 11.28         | 2.44          | 3.27          | 77.27         | 2.04          | 6.30          | 37.06         |
| 1886   | 5.16          | 550.80        | 60.99         | 0.39          | 10.23         | 1.64          | 4.95          | 73.59         |               | 5.99          | 51.47         |
| 1887   | 2.44          | 602.07        | 69.23         | 0.41          | 11.80         | 2.06          | 4.37          | 81.11         | 0.99          | 6.60          | 33.86         |
| 1888   | 2.49          | 542.98        | 64.19         | 0.39          | 10.73         | 0.99          | 3.56          | 76.80         | 1.00          | 5.70          | 38.49         |
| 1889   | 4.07          | 610.99        | 71.64         | 0.41          | 12.08         | 0.90          | 3.17          | 90.50         | 1.23          | 7.51          | 58.99         |
| 1890   | 2.78          | 572.25        | 66.80         | 0.42          | 11.07         | 0.78          | 3.46          | 82.63         | 1.23          | 6.03          | 32.08         |
| 1891   | 2.75          | 515.08        | 58.21         | 0.36          | 9.79          | 0.88          | 4.75          | 68.95         | 0.84          | 5.69          | 79.49         |
| 1892   | 2.17          | 424.46        | 59.05         | 0.38          | 9.47          | 2.16          |               | 90.06         |               | 6.81          | 125.57        |
| 1893   | 2.70          | 521.07        | 62.02         | 0.43          | 10.75         | 0.85          | 2.96          | 83.39         | 1.68          | 5.92          | 131.73        |
| 1894   | 2.39          | 544.75        | 63.92         | 0.41          | 10.77         | 0.70          | 2.77          | 83.90         | 3.25          | 6.70          | 44.47         |
| 1895   | 2.83          | 579.99        | 68.58         | 0.38          | 11.63         | 0.70          | 5.81          | 95.79         | 0.91          | 6.85          | 45.51         |
| 1896   | 2.36          | 550.34        | 63.80         | 0.38          | 10.87         | 0.81          | 3.20          | 87.02         | 0.99          | 6.05          | 38.38         |
| 1897   | 3.33          | 602.60        | 72.43         | 0.38          | 12.30         | 0.84          | 2.25          | 104.66        | 0.90          | 6.65          | 32.49         |
| 1898   | 2.30          | 607.28        | 71.06         | 0.42          | 12.48         | <0,74         | 2.22          | 106.71        | 0.70          | 6.62          | 227.71        |
| 1899   | 3.38          | 527.50        | 64.55         | 0.35          | 10.76         | <0,7          | 2.95          | 93.09         | 0.59          | 6.19          | 72.88         |
| 1900   | 2.58          | 541.60        | 65.68         | 0.39          | 11.13         | <0,67         | 2.04          | 96.89         | 0.74          | 6.33          | 34.70         |
| 1901   | 2.26          | 568.10        | 70.15         | 0.36          | 11.67         | <0,68         | 1.96          | 107.98        | 0.71          | 6.41          | 129.09        |
| 1902   | 2.58          | 601.47        | 75.72         | 0.41          | 12.89         | 2.43          | 2.03          | 119.94        | 0.65          | 6.65          | 46.49         |
| 1903   | 4.53          | 822.54        | 101.15        | 0.63          | 17.52         | 2.28          | 4.59          | 154.75        | 1.94          | 9.46          | 52.63         |
| 1904   | 3.13          | 531.11        | 67.27         | 0.38          | 11.47         | <0,68         | 2.85          | 106.80        | 0.81          | 6.21          | 172.61        |
| 1905   | 2.43          | 553.67        | 70.72         | 0.43          | 12.24         | 3.46          | 4.58          | 119.68        | 5.01          | 6.55          | 270.28        |
| 1906   | 2.75          | 512.29        | 63.18         | 0.35          | 11.07         | <0,68         | 2.69          | 102.14        | 0.71          | 5.92          | 72.44         |
| 1907   | 2.35          | 601.63        | 72.36         | 0.41          | 12.67         | 1.17          | 3.44          | 123.65        | 0.84          | 6.61          | 89.21         |
| 1908   | 2.23          | 515.67        | 68.08         | 0.36          | 11.30         | <0,67         | 2.06          | 105.88        | 0.83          | 6.08          | 50.51         |
| 1909   | 2.58          | 558.05        | 67.99         | 0.39          | 11.83         | 0.83          | 4.43          | 105.87        | 0.69          | 6.24          | 71.49         |



| Années | [Al]<br>(ppm) | [Ca]<br>(ppm) | [Mn]<br>(ppm) | [Cu]<br>(ppb) | [Zn]<br>(ppb) | [As]<br>(ppb) | [Mo]<br>(ppb) | [Cd]<br>(ppb) | [Sb]<br>(ppb) | [Tl]<br>(ppb) | [Pb]<br>(ppb) |
|--------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 1910   | 1.64          | 370.45        | 52.90         | 0.31          | 8.52          | 1.51          | 3.09          | 99.65         | 0.78          | 5.94          | 78.67         |
| 1911   | 2.19          | 601.61        | 73.74         | 0.41          | 12.45         | <0,67         | 2.42          | 117.80        | 0.51          | 6.33          | 162.71        |
| 1912   | 2.19          | 604.37        | 78.85         | 0.40          | 12.88         | <0,69         | 2.19          | 132.04        | 0.53          | 6.21          | 75.32         |
| 1913   | 2.55          | 615.79        | 78.36         | 0.42          | 13.19         | <0,65         | 2.28          | 134.60        | 0.49          | 6.57          | 38.86         |
| 1914   | 2.96          | 606.80        | 71.83         | 0.48          | 13.33         | <0,8          | 3.00          | 118.29        | 0.84          | 5.85          | 82.08         |
| 1915   | 2.63          | 618.12        | 71.01         | 0.41          | 13.21         | <0,96         | 2.53          | 121.40        | 1.19          | 5.90          | 45.50         |
| 1916   | 1.98          | 633.28        | 80.74         | 0.46          | 14.15         | 0.82          | 2.75          | 126.18        | 1.00          | 7.33          | 18.19         |
| 1918   | 2.59          | 563.06        | 71.04         | 0.37          | 14.70         | 0.97          | 2.75          | 114.97        | 0.87          | 5.90          | 17.86         |
| 1920   | 1.78          | 556.89        | 69.34         | 0.35          | 12.71         | 1.76          | 2.77          | 113.28        | 0.56          | 6.07          | 13.20         |
| 1922   | 1.93          | 593.54        | 73.58         | 0.38          | 13.49         | 0.77          | 3.21          | 130.52        | 0.78          | 6.17          | 28.40         |
| 1924   | 2.72          | 867.62        | 106.64        | 0.64          | 19.09         | <1,02         | 3.85          | 202.01        | 0.94          | 8.91          | 27.29         |
| 1926   | 4.91          | 578.63        | 76.29         | 0.39          | 12.60         | <0,73         | 3.24          | 143.54        | 0.82          | 6.32          | 24.66         |
| 1928   | 2.54          | 490.93        | 79.31         | 0.46          | 14.76         | 2.23          | 9.26          | 157.68        | 1.86          | 8.75          | 73.80         |
| 1930   | 1.87          | 591.01        | 75.45         | 0.40          | 14.19         | 1.05          | 2.46          | 135.07        | 1.02          | 6.36          | 84.15         |
| 1932   | 1.96          | 580.90        | 81.45         | 0.46          | 13.98         | 1.62          | 5.01          | 138.97        | 1.19          | 9.30          | 38.05         |
| 1934   | 1.92          | 540.41        | 65.13         | 0.38          | 13.86         | 3.73          | 3.02          | 142.68        | 1.02          | 5.88          | 84.26         |
| 1936   | 1.77          | 580.00        | 73.82         | 0.40          | 15.08         | 4.25          | 3.77          | 158.25        | 0.98          | 6.36          | 46.92         |
| 1938   | 1.74          | 535.88        | 73.50         | 0.38          | 13.88         | 5.81          | 2.18          | 155.02        | 1.02          | 5.95          | 50.08         |
| 1940   | 1.88          | 517.96        | 66.19         | 0.54          | 13.09         | 3.27          | 1.51          | 126.11        | 0.91          | 6.17          | 267.85        |
| 1942   | 1.98          | 574.69        | 74.18         | 0.39          | 13.64         | 3.09          | 2.04          | 151.56        | 0.71          | 6.81          | 52.29         |
| 1944   | 1.54          | 575.02        | 75.74         | 0.40          | 14.02         | 2.26          | 2.27          | 183.68        | 0.77          | 6.73          | 32.24         |
| 1946   | 2.24          | 585.75        | 77.43         | 0.41          | 14.71         | 3.89          | 2.33          | 170.85        | 0.85          | 8.65          | 49.35         |
| 1948   | 1.78          | 583.29        | 78.49         | 0.38          | 14.26         | 5.44          | 3.04          | 171.03        | 1.02          | 7.18          | 76.01         |
| 1950   | 1.82          | 520.28        | 71.58         | 0.35          | 12.32         | 5.66          | 2.46          | 163.44        | 0.69          | 6.93          | 60.08         |
| 1952   | 1.47          | 515.86        | 67.86         | 0.34          | 11.91         | 8.05          | 1.71          | 153.22        | 0.84          | 5.46          | 45.91         |
| 1954   | 2.31          | 531.17        | 74.73         | 0.40          | 13.62         | 7.00          | 3.12          | 163.13        | 0.86          | 6.28          | 97.15         |
| 1956   | 1.83          | 595.00        | 81.87         | 0.41          | 15.40         | 4.76          | 3.89          | 202.54        | 1.26          | 6.72          | 37.72         |
| 1958   | 2.78          | 499.76        | 79.41         | 0.53          | 13.75         | 2.54          | 6.50          | 190.23        | 1.41          | 12.48         | 162.44        |
| 1960   | 1.98          | 555.23        | 69.09         | 0.42          | 14.71         | 3.68          | 2.13          | 152.92        | 1.89          | 6.46          | 145.78        |
| 1962   | 1.74          | 619.78        | 84.06         | 0.46          | 14.64         | 4.63          | 2.89          | 174.91        | 1.17          | 7.95          | 56.25         |
| 1964   | 1.77          | 620.88        | 83.97         | 0.41          | 14.87         | 3.71          | 3.76          | 178.82        | 0.98          | 8.14          | 64.94         |
| 1966   | 1.94          | 699.13        | 88.03         | 0.45          | 17.32         | 3.04          | 3.84          | 196.85        | 0.99          | 9.28          | 44.93         |
| 1968   | 2.23          | 655.38        | 89.49         | 0.48          | 16.03         | 3.50          | 5.01          | 194.70        | 2.06          | 13.56         | 70.71         |
| 1970   | 1.96          | 629.91        | 89.57         | 0.40          | 14.70         | 2.14          | 3.87          | 203.24        | 0.93          | 9.01          | 72.99         |
| 1971   | 1.74          | 574.79        | 75.46         | 0.45          | 14.26         | 2.82          | 3.01          | 167.55        | 1.04          | 10.33         | 149.88        |
| 1972   | 2.04          | 630.87        | 82.04         | 0.51          | 17.39         | 3.49          | 4.39          | 183.57        | 1.25          | 10.20         | 104.26        |
| 1973   | 1.68          | 614.40        | 82.16         | 0.44          | 14.41         | 2.99          | 3.26          | 175.36        | 1.18          | 16.93         | 119.36        |
| 1974   | 1.89          | 561.11        | 77.59         | 0.53          | 16.53         | 3.74          | 4.42          | 146.39        | 1.94          | 9.78          | 186.11        |
| 1975   | 1.88          | 567.82        | 76.01         | 0.55          | 14.88         | 4.08          | 4.17          | 140.82        | 1.25          | 16.40         | 296.13        |
| 1976   | 1.57          | 545.67        | 77.45         | 0.51          | 14.32         | 3.90          | 4.49          | 161.16        | 0.81          | 11.35         | 74.62         |
| 1977   | 2.11          | 701.51        | 84.37         | 0.60          | 15.91         | 4.58          | 5.34          | 188.49        | 0.93          | 15.30         | 100.42        |
| 1978   | 2.09          | 676.84        | 82.19         | 0.67          | 17.65         | 3.51          | 7.25          | 192.63        | 1.37          | 20.91         | 157.09        |
| 1979   | 3.36          | 554.36        | 70.78         | 0.56          | 15.02         | 3.52          | 6.59          | 178.65        | 1.02          | 18.06         | 76.54         |
| 1980   | 1.95          | 568.49        | 73.20         | 0.57          | 15.36         | 3.92          | 6.26          | 150.37        | 1.19          | 17.22         | 74.24         |
| 1981   | 2.06          | 563.95        | 82.69         | 0.71          | 15.01         | 3.15          | 5.75          | 178.02        | 0.94          | 17.43         | 163.56        |
| 1982   | 1.90          | 565.40        | 75.95         | 0.69          | 14.86         | 2.77          | 5.33          | 158.48        | 1.17          | 16.55         | 128.53        |
| 1983   | 2.62          | 859.78        | 122.04        | 1.11          | 21.13         | 5.59          | 8.88          | 268.06        | 1.84          | 32.48         | 515.27        |
| 1984   | 2.32          | 560.85        | 75.67         | 0.78          | 14.21         | 4.67          | 7.53          | 165.93        | 1.34          | 21.48         | 88.90         |
| 1985   | 2.25          | 626.77        | 86.53         | 0.99          | 17.40         | 4.10          | 5.70          | 229.60        | 1.41          | 29.85         | 169.76        |
| 1986   | 2.35          | 545.20        | 69.94         | 0.88          | 14.88         | 6.02          | 5.33          | 159.34        | 1.78          | 21.52         | 77.44         |
| 1987   | 5.55          | 503.77        | 67.22         | 0.81          | 15.47         | 9.79          | 4.08          | 143.64        | 1.31          | 22.05         | 94.77         |
| 1988   | 2.25          | 388.59        | 62.47         | 0.79          | 12.60         | 1.58          | 7.62          | 161.99        | 1.40          | 22.51         | 123.11        |
| 1989   | 1.99          | 505.97        | 70.76         | 0.81          | 13.42         | 7.62          | 5.39          | 147.92        | 1.28          | 22.56         | 118.96        |
| 1990   | 1.90          | 535.19        | 81.56         | 0.82          | 15.61         | 6.48          | 7.73          | 175.78        | 1.07          | 21.03         | 87.26         |
| 1991   | 2.22          | 475.93        | 70.32         | 0.80          | 12.47         | 6.81          | 6.02          | 150.59        | 1.36          | 23.21         | 114.74        |

| Années | [Al]<br>(ppm) | [Ca]<br>(ppm) | [Mn]<br>(ppm) | [Cu]<br>(ppb) | [Zn]<br>(ppb) | [As]<br>(ppb) | [Mo]<br>(ppb) | [Cd]<br>(ppb) | [Sb]<br>(ppb) | [Tl]<br>(ppb) | [Pb]<br>(ppb) |
|--------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 1992   | 1.82          | 494.77        | 76.77         | 1.03          | 14.30         | 5.04          | 9.70          | 176.33        | 1.41          | 22.55         | 178.44        |
| 1993   | 2.27          | 483.55        | 72.42         | 0.97          | 11.41         | 4.35          | 7.54          | 119.22        | 1.90          | 19.65         | 349.44        |
| 1994   | 2.47          | 563.62        | 88.94         | 1.34          | 15.13         | 4.82          | 7.11          | 163.09        | 1.59          | 24.70         | 328.40        |
| 1995   | 2.38          | 470.33        | 69.81         | 0.99          | 14.67         | 5.03          | 8.39          | 145.09        | 1.85          | 19.40         | 162.51        |
| 1996   | 1.80          | 568.56        | 84.68         | 0.90          | 14.17         | 5.14          | 8.03          | 176.19        | 3.28          | 25.36         | 486.96        |
| 1997   | 2.04          | 535.80        | 76.22         | 0.91          | 15.77         | 4.06          | 8.38          | 158.57        | 1.32          | 21.30         | 111.25        |
| 1998   | 2.30          | 480.17        | 68.63         | 1.07          | 13.38         | 6.32          | 8.10          | 127.71        | 1.42          | 19.42         | 134.75        |
| 1999   | 2.11          | 444.56        | 62.18         | 0.92          | 13.52         | 5.50          | 11.18         | 111.77        | 1.56          | 18.78         | 138.23        |
| 2000   | 1.98          | 407.31        | 57.95         | 0.84          | 11.26         | 4.46          | 9.23          | 101.48        | 1.30          | 18.87         | 99.78         |
| 2001   | 2.61          | 325.16        | 49.40         | 0.74          | 9.02          | 1.49          | 8.55          | 108.36        | 2.07          | 18.38         | 134.81        |
| 2002   | 2.02          | 413.04        | 60.64         | 0.97          | 12.40         | 3.78          | 9.36          | 103.26        | 2.05          | 23.35         | 111.63        |
| 2003   | 5.32          | 501.45        | 70.42         | 1.10          | 13.47         | 2.91          | 7.09          | 128.51        | 1.91          | 28.62         | 123.80        |
| 2004   | 1.80          | 393.84        | 59.17         | 0.99          | 11.70         | 3.26          | 7.48          | 104.42        | 1.69          | 27.70         | 250.00        |
| 2005   | 2.09          | 379.69        | 59.47         | 1.31          | 11.80         | 2.75          | 11.46         | 92.90         | 1.76          | 37.95         | 349.65        |
| 2006   | 2.01          | 364.39        | 61.33         | 1.28          | 9.45          | 4.91          | 25.36         | 83.14         | 2.10          | 36.24         | 204.32        |
| 2007   | 2.19          | 629.50        | 144.66        | 2.89          | 17.21         | 4.08          | 19.21         | 275.34        | 4.44          |               | 515.80        |

**Tableau 4.** Valeurs isotopiques du plomb et rapports Ca/Mn et Ca/Al dans les épinettes rouges du site de Québec. Les analyses ont été réalisées sur la combinaison dans les cernes de mêmes années des trois arbres étudiés.

| Années | <sup>204</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb | <sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb | <sup>206</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb | Ca/Mn | Ca/Al | Années | <sup>204</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb | <sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb | <sup>206</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb | Ca/Mn |
|--------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------|-------|--------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------|
| 1840   |                                      |                                      |                                      | 8.6   | 242   | 1924   | 0.054                                | 2.069                                | 1.186                                | 8.1   |
| 1842   |                                      |                                      |                                      | 9.1   | 256   | 1926   | 0.054                                | 2.076                                | 1.181                                | 7.6   |
| 1844   |                                      |                                      |                                      | 9.2   | 255   | 1928   | 0.053                                | 2.066                                | 1.190                                | 6.2   |
| 1846   |                                      |                                      |                                      | 8.4   | 109   | 1930   | 0.053                                | 2.061                                | 1.195                                | 7.8   |
| 1848   |                                      |                                      |                                      | 8.8   | 280   | 1932   | 0.053                                | 2.069                                | 1.187                                | 7.1   |
| 1850   |                                      |                                      |                                      | 8.6   | 273   | 1934   | 0.053                                | 2.059                                | 1.194                                | 8.3   |
| 1852   |                                      |                                      |                                      | 8.1   | 299   | 1936   | 0.054                                | 2.060                                | 1.190                                | 7.9   |
| 1854   |                                      |                                      |                                      | 8.6   | 289   | 1938   | 0.053                                | 2.059                                | 1.194                                | 7.3   |
| 1856   |                                      |                                      |                                      | 7.7   | 288   | 1940   | 0.053                                | 2.048                                | 1.203                                | 7.8   |
| 1858   |                                      |                                      |                                      | 7.8   | 183   | 1942   | 0.054                                | 2.061                                | 1.192                                | 7.7   |
| 1860   |                                      |                                      |                                      | 8.6   | 179   | 1944   | 0.054                                | 2.061                                | 1.192                                | 7.6   |
| 1862   |                                      |                                      |                                      | 8.8   | 282   | 1946   | 0.053                                | 2.060                                | 1.194                                | 7.6   |
| 1864   |                                      |                                      |                                      | 8.4   | 315   | 1948   | 0.053                                | 2.054                                | 1.195                                | 7.4   |
| 1866   |                                      |                                      |                                      | 8.4   | 283   | 1950   | 0.054                                | 2.062                                | 1.191                                | 7.3   |
| 1868   |                                      |                                      |                                      | 8.8   | 244   | 1952   | 0.054                                | 2.059                                | 1.189                                | 7.6   |
| 1870   |                                      |                                      |                                      | 8.2   | 280   | 1954   | 0.054                                | 2.055                                | 1.195                                | 7.1   |
| 1872   |                                      |                                      |                                      | 8.2   | 286   | 1956   | 0.054                                | 2.068                                | 1.182                                | 7.3   |
| 1874   |                                      |                                      |                                      | 8.3   | 203   | 1958   | 0.054                                | 2.065                                | 1.191                                | 6.3   |
| 1876   |                                      |                                      |                                      | 8.4   | 179   | 1960   | 0.054                                | 2.060                                | 1.193                                | 8.0   |
| 1878   |                                      |                                      |                                      | 8.7   | 217   | 1962   | 0.054                                | 2.056                                | 1.191                                | 7.4   |
| 1880   | 0.053                                | 2.053                                | 1.204                                | 8.4   | 241   | 1964   | 0.054                                | 2.069                                | 1.189                                | 7.4   |
| 1881   | 0.053                                | 2.036                                | 1.210                                | 8.4   | 223   | 1966   | 0.054                                | 2.065                                | 1.184                                | 7.9   |
| 1882   | 0.053                                | 2.052                                | 1.202                                | 8.7   | 204   | 1968   | 0.054                                | 2.069                                | 1.189                                | 7.3   |
| 1883   | 0.053                                | 2.058                                | 1.201                                | 8.3   | 220   | 1970   | 0.054                                | 2.062                                | 1.189                                | 7.0   |
| 1884   | 0.053                                | 2.058                                | 1.199                                | 8.9   | 212   | 1971   | 0.054                                | 2.060                                | 1.191                                | 7.6   |
| 1885   | 0.053                                | 2.047                                | 1.203                                | 8.6   | 172   | 1972   | 0.054                                | 2.060                                | 1.189                                | 7.7   |
| 1886   | 0.053                                | 2.062                                | 1.190                                | 9.0   | 107   | 1973   | 0.054                                | 2.061                                | 1.193                                | 7.5   |
| 1887   | 0.053                                | 2.059                                | 1.191                                | 8.7   | 247   | 1974   | 0.054                                | 2.056                                | 1.197                                | 7.2   |
| 1888   | 0.053                                | 2.056                                | 1.198                                | 8.5   | 218   | 1975   | 0.054                                | 2.058                                | 1.192                                | 7.5   |
| 1889   | 0.053                                | 2.059                                | 1.194                                | 8.5   | 150   | 1976   | 0.054                                | 2.072                                | 1.184                                | 7.0   |
| 1890   | 0.053                                | 2.063                                | 1.195                                | 8.6   | 206   | 1977   | 0.054                                | 2.064                                | 1.189                                | 8.3   |

| Années | $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ | Ca/Mn | Ca/Al | Années | $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ | Ca/Mn |
|--------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------|-------|--------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------|
| 1891   | 0.053                             | 2.057                             | 1.201                             | 8.8   | 188   | 1978   | 0.053                             | 2.052                             | 1.192                             | 8.2   |
| 1892   | 0.053                             | 2.060                             | 1.197                             | 7.2   | 196   | 1979   | 0.054                             | 2.067                             | 1.188                             | 7.8   |
| 1893   | 0.053                             | 2.056                             | 1.201                             | 8.4   | 193   | 1980   | 0.054                             | 2.064                             | 1.186                             | 7.8   |
| 1894   | 0.053                             | 2.055                             | 1.199                             | 8.5   | 228   | 1981   | 0.053                             | 2.053                             | 1.195                             | 6.8   |
| 1895   | 0.053                             | 2.051                             | 1.201                             | 8.5   | 205   | 1982   | 0.054                             | 2.062                             | 1.189                             | 7.4   |
| 1896   | 0.053                             | 2.059                             | 1.196                             | 8.6   | 233   | 1983   | 0.053                             | 2.054                             | 1.197                             | 7.0   |
| 1897   | 0.053                             | 2.059                             | 1.200                             | 8.3   | 181   | 1984   | 0.054                             | 2.065                             | 1.190                             | 7.4   |
| 1898   | 0.053                             | 2.054                             | 1.200                             | 8.5   | 264   | 1985   | 0.054                             | 2.059                             | 1.193                             | 7.2   |
| 1899   | 0.053                             | 2.053                             | 1.201                             | 8.2   | 156   | 1986   | 0.054                             | 2.067                             | 1.190                             | 7.8   |
| 1900   | 0.053                             | 2.057                             | 1.200                             | 8.2   | 210   | 1987   | 0.054                             | 2.061                             | 1.187                             | 7.5   |
| 1901   | 0.053                             | 2.048                             | 1.204                             | 8.1   | 251   | 1988   | 0.054                             | 2.067                             | 1.190                             | 6.2   |
| 1902   | 0.053                             | 2.055                             | 1.203                             | 7.9   | 233   | 1989   | 0.054                             | 2.056                             | 1.192                             | 7.2   |
| 1903   | 0.053                             | 2.054                             | 1.194                             | 8.1   | 182   | 1990   | 0.053                             | 2.070                             | 1.192                             | 6.6   |
| 1904   | 0.053                             | 2.051                             | 1.205                             | 7.9   | 170   | 1991   | 0.054                             | 2.058                             | 1.188                             | 6.8   |
| 1905   | 0.053                             | 2.052                             | 1.198                             | 7.8   | 228   | 1992   | 0.053                             | 2.058                             | 1.195                             | 6.4   |
| 1906   | 0.053                             | 2.049                             | 1.200                             | 8.1   | 186   | 1993   | 0.053                             | 2.061                             | 1.194                             | 6.7   |
| 1907   | 0.053                             | 2.055                             | 1.197                             | 8.3   | 256   | 1994   | 0.053                             | 2.059                             | 1.196                             | 6.3   |
| 1908   | 0.053                             | 2.059                             | 1.198                             | 7.6   | 232   | 1995   | 0.053                             | 2.049                             | 1.194                             | 6.7   |
| 1909   | 0.053                             | 2.052                             | 1.203                             | 8.2   | 216   | 1996   | 0.053                             | 2.050                             | 1.198                             | 6.7   |
| 1910   | 0.053                             | 2.057                             | 1.198                             | 7.0   | 226   | 1997   | 0.053                             | 2.045                             | 1.198                             | 7.0   |
| 1911   | 0.053                             | 2.059                             | 1.199                             | 8.2   | 275   | 1998   | 0.053                             | 2.046                             | 1.197                             | 7.0   |
| 1912   | 0.053                             | 2.054                             | 1.201                             | 7.7   | 276   | 1999   | 0.054                             | 2.075                             | 1.180                             | 7.1   |
| 1913   | 0.053                             | 2.057                             | 1.203                             | 7.9   | 241   | 2000   | 0.053                             | 2.068                             | 1.190                             | 7.0   |
| 1914   | 0.053                             | 2.057                             | 1.202                             | 8.4   | 205   | 2001   | 0.053                             | 2.062                             | 1.195                             | 6.6   |
| 1915   | 0.053                             | 2.067                             | 1.191                             | 8.7   | 235   | 2002   | 0.053                             | 2.053                             | 1.188                             | 6.8   |
| 1916   | 0.053                             | 2.063                             | 1.192                             | 7.8   | 319   | 2003   | 0.054                             | 2.056                             | 1.192                             | 7.1   |
| 1918   | 0.054                             | 2.070                             | 1.182                             | 7.9   | 218   | 2004   | 0.053                             | 2.053                             | 1.201                             | 6.7   |
| 1920   | 0.053                             | 2.084                             | 1.182                             | 8.0   | 313   | 2005   | 0.053                             | 2.049                             | 1.201                             | 6.4   |
| 1922   | 0.054                             | 2.079                             | 1.183                             | 8.1   | 307   | 2006   | 0.053                             | 2.059                             | 1.193                             | 5.9   |
| 1924   | 0.054                             | 2.069                             | 1.186                             | 8.1   | 319   | 2007   | 0.054                             | 2.045                             | 1.196                             | 4.4   |

**Tableau 5.** Largeur de cernes et croissance radiale indiquée des épinettes rouges du site de Québec. La colonne intitulée « moyenne » représente la moyenne des trois arbres ayant servi pour les études dendrogéochimiques et celle intitulée « site » correspond aux données moyennes des 31 arbres ayant servi à l'étude dendrochronologique.

| Années | Largeur de cernes (mm) |        |        |         |      | Croissance radiale indiquée (cm <sup>2</sup> ) |        |        |         |      |
|--------|------------------------|--------|--------|---------|------|--|--------|--------|---------|------|
|        | TAD-02                 | TAD-15 | TAD-30 | Moyenne | Site | TAD-02   | TAD-15 | TAD-30 | Moyenne | Site |
| 1730   |                        |        | 1.18   | 1.18    | 1.18 |  |        |        |         |      |
| 1731   |                        |        | 1.04   | 1.04    | 1.04 |  |        |        | 0.03    | 0.03 |
| 1732   |                        |        | 1.37   | 1.37    | 1.37 |  |        | 0.03   | 0.15    | 0.15 |
| 1733   |                        |        | 1.16   | 1.16    | 1.16 |  |        | 0.15   | 0.22    | 0.22 |
| 1734   |                        |        | 1.29   | 1.29    | 0.80 |  |        | 0.22   | 0.34    | 0.34 |
| 1735   |                        |        | 0.99   | 0.99    | 0.86 |  |        | 0.34   | 0.33    | 0.33 |
| 1736   |                        |        | 1.21   | 1.21    | 0.95 |  |        | 0.33   | 0.25    | 0.49 |
| 1737   |                        |        | 0.82   | 0.82    | 0.78 |  |        | 0.49   | 0.22    | 0.38 |
| 1738   |                        |        | 1.01   | 1.01    | 0.75 |  |        | 0.38   | 0.29    | 0.53 |
| 1739   |                        |        | 1.18   | 1.18    | 0.89 |  |        | 0.53   | 0.39    | 0.70 |
| 1740   |                        |        | 1.01   | 1.01    | 0.76 |  |        | 0.70   | 0.38    | 0.67 |
| 1741   |                        |        | 0.91   | 0.91    | 0.63 |  |        | 0.67   | 0.36    | 0.66 |
| 1742   |                        |        | 1.11   | 1.11    | 0.82 |  |        | 0.66   | 0.50    | 0.87 |
| 1743   |                        |        | 0.49   | 0.49    | 0.38 |  |        | 0.87   | 0.24    | 0.41 |

| Années | Largeur de cernes (mm) |        |        |         |      | Croissance radiale indiquée (cm <sup>2</sup> ) |        |        |         |      |
|--------|------------------------|--------|--------|---------|------|--|--------|--------|---------|------|
|        | TAD-02                 | TAD-15 | TAD-30 | Moyenne | Site | TAD-02   | TAD-15 | TAD-30 | Moyenne | Site |
| 1744   |                        |        | 0.40   | 0.40    | 0.37 |  |        | 0.41   | 0.22    | 0.35 |
| 1745   |                        |        | 0.57   | 0.57    | 0.47 |  |        | 0.35   | 0.31    | 0.51 |
| 1746   | 0.08                   |        | 0.57   | 0.33    | 0.42 |  |        | 0.51   | 0.36    | 0.53 |
| 1747   | 0.13                   |        | 0.70   | 0.41    | 0.44 |  |        | 0.53   | 0.43    | 0.68 |
| 1748   | 0.20                   |        | 0.39   | 0.30    | 0.30 |  |        | 0.68   | 0.25    | 0.39 |
| 1749   | 0.20                   |        | 0.41   | 0.31    | 0.37 |  |        | 0.39   | 0.21    | 0.21 |
| 1750   | 0.21                   |        | 0.51   | 0.36    | 0.43 | 0.01   |        | 0.42   | 0.27    | 0.27 |
| 1751   | 0.25                   |        | 0.38   | 0.32    | 0.31 | 0.01   |        | 0.54   | 0.19    | 0.21 |
| 1752   | 0.22                   |        | 0.51   | 0.37    | 0.39 | 0.01   |        | 0.41   | 0.27    | 0.29 |
| 1753   | 0.29                   |        | 0.75   | 0.52    | 0.53 | 0.02   |        | 0.57   | 0.40    | 0.44 |
| 1754   | 0.86                   |        | 0.70   | 0.78    | 0.66 | 0.03   |        | 0.86   | 0.39    | 0.47 |
| 1755   | 0.39                   |        | 0.67   | 0.53    | 0.52 | 0.11   |        | 0.84   | 0.40    | 0.45 |
| 1756   | 0.40                   |        | 0.93   | 0.67    | 0.82 | 0.06   |        | 0.83   | 0.67    | 0.64 |
| 1757   | 0.33                   |        | 0.67   | 0.50    | 0.50 | 0.08   |        | 1.20   | 0.44    | 0.48 |
| 1758   | 0.60                   |        | 0.60   | 0.60    | 0.66 | 0.07   |        | 0.90   | 0.32    | 0.49 |
| 1759   | 0.61                   |        | 0.68   | 0.64    | 0.76 | 0.14   |        | 0.84   | 0.39    | 0.57 |
| 1760   | 0.71                   |        | 0.48   | 0.60    | 0.76 | 0.17   |        | 0.97   | 0.39    | 0.46 |
| 1761   | 0.86                   |        | 0.58   | 0.72    | 0.78 | 0.23   |        | 0.70   | 0.50    | 0.59 |
| 1762   | 0.68                   |        | 0.61   | 0.65    | 0.84 | 0.32   |        | 0.87   | 0.58    | 0.61 |
| 1763   | 0.85                   |        | 0.24   | 0.54    | 0.69 | 0.29   |        | 0.94   | 0.44    | 0.38 |
| 1764   | 0.95                   |        | 0.42   | 0.69    | 0.65 | 0.39   |        | 0.37   | 0.52    | 0.58 |
| 1765   | 0.86                   |        | 0.48   | 0.67    | 0.73 | 0.50   |        | 0.67   | 0.60    | 0.64 |
| 1766   | 0.66                   |        | 0.32   | 0.49    | 0.67 | 0.50   |        | 0.78   | 0.53    | 0.47 |
| 1767   | 0.56                   |        | 0.49   | 0.52    | 0.61 | 0.41   |        | 0.52   | 0.56    | 0.59 |
| 1768   | 0.85                   |        | 0.42   | 0.63    | 0.64 | 0.37   |        | 0.81   | 0.58    | 0.65 |
| 1769   | 0.78                   |        | 0.41   | 0.60    | 0.65 | 0.61   |        | 0.70   | 0.63    | 0.65 |
| 1770   | 0.69                   |        | 0.37   | 0.53    | 0.61 | 0.60   |        | 0.71   | 0.62    | 0.60 |
| 1771   | 0.78                   |        | 0.33   | 0.55    | 0.52 | 0.56   |        | 0.65   | 0.55    | 0.62 |
| 1772   | 0.71                   |        | 0.30   | 0.51    | 0.65 | 0.67   |        | 0.57   | 0.69    | 0.59 |
| 1773   | 0.59                   |        | 0.30   | 0.44    | 0.74 | 0.64   |        | 0.54   | 0.83    | 0.54 |
| 1774   | 0.50                   | 0.89   | 0.23   | 0.37    | 0.69 | 0.55   |        | 0.53   | 0.61    | 0.31 |
| 1775   | 0.51                   | 0.93   | 0.31   | 0.41    | 0.62 | 0.49   | 0.02   | 0.42   | 0.56    | 0.39 |
| 1776   | 0.49                   | 0.74   | 0.29   | 0.39    | 0.55 | 0.52   | 0.08   | 0.57   | 0.55    | 0.38 |
| 1777   | 0.46                   | 0.44   | 0.27   | 0.36    | 0.47 | 0.51   | 0.10   | 0.54   | 0.52    | 0.35 |
| 1778   | 0.34                   | 0.78   | 0.29   | 0.31    | 0.60 | 0.49   | 0.08   | 0.50   | 0.65    | 0.36 |
| 1779   | 0.41                   | 0.49   | 0.22   | 0.31    | 0.45 | 0.37   | 0.17   | 0.54   | 0.52    | 0.33 |
| 1780   | 0.39                   | 0.78   | 0.29   | 0.34    | 0.52 | 0.45   | 0.12   | 0.42   | 0.57    | 0.41 |
| 1781   | 0.35                   | 0.70   | 0.30   | 0.32    | 0.54 | 0.44   | 0.23   | 0.56   | 0.64    | 0.41 |
| 1782   | 0.26                   | 0.76   | 0.43   | 0.35    | 0.55 | 0.40   | 0.24   | 0.58   | 0.68    | 0.48 |
| 1783   | 0.30                   | 0.44   | 0.27   | 0.28    | 0.47 | 0.31   | 0.29   | 0.84   | 0.64    | 0.36 |
| 1784   | 0.36                   | 0.51   | 0.34   | 0.35    | 0.48 | 0.35   | 0.19   | 0.52   | 0.66    | 0.45 |
| 1785   | 0.43                   | 0.66   | 0.21   | 0.32    | 0.59 | 0.44   | 0.23   | 0.67   | 0.82    | 0.43 |
| 1786   | 0.41                   | 0.59   | 0.26   | 0.34    | 0.58 | 0.53   | 0.32   | 0.42   | 0.86    | 0.45 |
| 1787   | 0.35                   | 0.19   | 0.31   | 0.33    | 0.48 | 0.52   | 0.31   | 0.53   | 0.82    | 0.40 |
| 1788   | 0.33                   | 0.34   | 0.26   | 0.30    | 0.64 | 0.45   | 0.11   | 0.63   | 0.84    | 0.39 |
| 1789   | 0.27                   | 0.38   | 0.23   | 0.25    | 0.58 | 0.43   | 0.19   | 0.54   | 0.78    | 0.35 |
| 1790   | 0.32                   | 0.40   | 0.25   | 0.28    | 0.57 | 0.36   | 0.23   | 0.47   | 0.82    | 0.40 |
| 1791   | 0.26                   | 0.61   | 0.31   | 0.28    | 0.65 | 0.43   | 0.25   | 0.52   | 0.75    | 0.47 |
| 1792   | 0.32                   | 0.36   | 0.19   | 0.25    | 0.42 | 0.35   | 0.40   | 0.66   | 0.47    | 0.36 |
| 1793   | 0.40                   | 0.72   | 0.32   | 0.36    | 0.68 | 0.44   | 0.24   | 0.39   | 0.91    | 0.59 |
| 1794   | 0.43                   | 0.36   | 0.20   | 0.32    | 0.44 | 0.57   | 0.51   | 0.68   | 0.59    | 0.44 |
| 1795   | 0.42                   | 0.44   | 0.24   | 0.33    | 0.47 | 0.62   | 0.27   | 0.43   | 0.63    | 0.49 |
| 1796   | 0.47                   | 0.44   | 0.23   | 0.35    | 0.49 | 0.62   | 0.34   | 0.52   | 0.71    | 0.52 |
| 1797   | 0.46                   | 0.78   | 0.31   | 0.39    | 0.61 | 0.70   | 0.35   | 0.50   | 0.82    | 0.68 |
| 1798   | 0.49                   | 0.76   | 0.20   | 0.34    | 0.60 | 0.70   | 0.65   | 0.68   | 0.83    | 0.62 |
| 1799   | 0.62                   | 1.06   | 0.20   | 0.41    | 0.70 | 0.76   | 0.67   | 0.43   | 1.01    | 0.81 |
| 1800   | 0.66                   | 0.91   | 0.32   | 0.85    | 0.87 | 0.99   | 1.00   | 0.45   | 1.02    | 0.90 |
| 1801   | 0.49                   | 1.08   | 0.43   | 0.82    | 0.93 | 1.07   | 0.92   | 0.71   | 1.23    | 0.98 |
| 1802   | 0.57                   | 0.72   | 0.32   | 0.86    | 0.84 | 0.82   | 1.15   | 0.97   | 1.12    | 0.84 |
| 1803   | 0.61                   | 0.59   | 0.44   | 0.78    | 0.77 | 0.96   | 0.81   | 0.74   | 1.15    | 0.92 |

| Années | Largeur de cernes (mm) |        |        |         |      | Croissance radiale indicée (cm <sup>2</sup> ) |        |        |         |      |
|--------|------------------------|--------|--------|---------|------|---|--------|--------|---------|------|
|        | TAD-02                 | TAD-15 | TAD-30 | Moyenne | Site | TAD-02  | TAD-15 | TAD-30 | Moyenne | Site |
| 1804   | 0.58                   | 0.46   | 0.50   | 0.88    | 0.80 | 1.05  | 0.69   | 1.03   | 1.19    | 0.92 |
| 1805   | 0.51                   | 0.75   | 0.55   | 0.70    | 0.81 | 1.03  | 0.55   | 1.17   | 1.12    | 1.05 |
| 1806   | 0.86                   | 0.62   | 0.42   | 0.88    | 0.84 | 0.92  | 0.93   | 1.31   | 1.18    | 1.13 |
| 1807   | 0.58                   | 0.99   | 0.93   | 1.06    | 1.31 | 1.59  | 0.79   | 1.01   | 1.69    | 1.56 |
| 1808   | 0.54                   | 0.66   | 0.67   | 0.77    | 0.85 | 1.11  | 1.31   | 2.27   | 1.27    | 1.21 |
| 1809   | 0.58                   | 0.91   | 0.63   | 0.87    | 0.92 | 1.05  | 0.90   | 1.69   | 1.47    | 1.35 |
| 1810   | 0.39                   | 0.67   | 0.69   | 0.78    | 0.87 | 1.14  | 1.30   | 1.60   | 1.36    | 1.18 |
| 1811   | 0.30                   | 0.32   | 0.58   | 0.70    | 0.65 | 0.77  | 0.98   | 1.78   | 1.07    | 0.87 |
| 1812   | 0.46                   | 0.46   | 0.63   | 0.79    | 0.76 | 0.61  | 0.48   | 1.54   | 1.31    | 1.11 |
| 1813   | 0.39                   | 0.67   | 0.94   | 0.84    | 0.93 | 0.94  | 0.70   | 1.69   | 1.68    | 1.48 |
| 1814   | 0.43                   | 0.68   | 1.03   | 0.80    | 0.80 | 0.81  | 1.05   | 2.57   | 1.58    | 1.62 |
| 1815   | 0.42                   | 0.73   | 1.15   | 0.96    | 0.96 | 0.91  | 1.10   | 2.86   | 1.86    | 1.80 |
| 1816   | 0.47                   | 0.72   | 0.98   | 0.83    | 0.93 | 0.89  | 1.22   | 3.28   | 1.51    | 1.70 |
| 1817   | 0.33                   | 0.84   | 1.21   | 0.92    | 1.17 | 1.00  | 1.23   | 2.87   | 2.09    | 1.93 |
| 1818   | 0.22                   | 0.59   | 0.92   | 0.63    | 0.78 | 0.71  | 1.47   | 3.62   | 1.46    | 1.45 |
| 1819   | 0.26                   | 0.57   | 0.96   | 0.81    | 0.90 | 0.48  | 1.06   | 2.79   | 1.83    | 1.53 |
| 1820   | 0.24                   | 0.45   | 0.98   | 0.74    | 0.74 | 0.57  | 1.04   | 2.99   | 1.54    | 1.49 |
| 1821   | 0.34                   | 0.55   | 1.03   | 0.77    | 0.76 | 0.53  | 0.83   | 3.10   | 1.65    | 1.70 |
| 1822   | 0.34                   | 0.64   | 1.37   | 0.88    | 0.86 | 0.75  | 1.03   | 3.32   | 2.04    | 2.18 |
| 1823   | 0.43                   | 0.64   | 1.29   | 0.93    | 0.80 | 0.77  | 1.24   | 4.53   | 1.92    | 2.20 |
| 1824   | 0.44                   | 0.84   | 1.20   | 0.91    | 0.86 | 0.99  | 1.26   | 4.36   | 1.82    | 2.30 |
| 1825   | 0.48                   | 0.85   | 1.53   | 1.17    | 0.98 | 1.03  | 1.70   | 4.18   | 2.36    | 2.77 |
| 1826   | 0.40                   | 0.81   | 1.32   | 0.97    | 0.88 | 1.13  | 1.75   | 5.43   | 2.18    | 2.49 |
| 1827   | 0.38                   | 0.77   | 1.01   | 0.90    | 0.77 | 0.95  | 1.71   | 4.80   | 1.73    | 2.11 |
| 1828   | 0.42                   | 0.79   | 1.13   | 0.96    | 0.75 | 0.91  | 1.67   | 3.75   | 1.87    | 2.35 |
| 1829   | 0.69                   | 0.98   | 0.98   | 1.17    | 1.01 | 1.01  | 1.75   | 4.30   | 2.65    | 2.57 |
| 1830   | 0.63                   | 1.05   | 1.37   | 1.37    | 1.21 | 1.70  | 2.23   | 3.78   | 3.21    | 3.13 |
| 1831   | 0.72                   | 1.02   | 1.21   | 1.24    | 1.07 | 1.57  | 2.45   | 5.37   | 2.89    | 3.05 |
| 1832   | 0.68                   | 1.15   | 1.42   | 1.23    | 1.08 | 1.82  | 2.46   | 4.86   | 3.09    | 3.47 |
| 1833   | 1.07                   | 1.36   | 1.67   | 1.42    | 1.17 | 1.76  | 2.84   | 5.82   | 3.33    | 4.43 |
| 1834   | 0.95                   | 1.95   | 2.32   | 1.68    | 1.38 | 2.81  | 3.46   | 7.00   | 4.24    | 5.91 |
| 1835   | 0.95                   | 2.16   | 2.06   | 1.58    | 1.20 | 2.55  | 5.18   | 10.00  | 3.68    | 5.94 |
| 1836   | 0.73                   | 1.83   | 1.81   | 1.36    | 1.16 | 2.63  | 6.02   | 9.19   | 3.49    | 5.22 |
| 1837   | 0.66                   | 1.98   | 1.60   | 1.21    | 1.13 | 2.05  | 5.32   | 8.29   | 3.28    | 5.11 |
| 1838   | 0.57                   | 1.80   | 1.45   | 1.06    | 1.02 | 1.89  | 5.99   | 7.47   | 3.11    | 4.75 |
| 1839   | 0.87                   | 1.49   | 0.82   | 1.02    | 0.94 | 1.64  | 5.68   | 6.93   | 2.78    | 3.80 |
| 1840   | 0.91                   | 1.93   | 1.58   | 1.39    | 1.20 | 2.55  | 4.86   | 4.00   | 3.97    | 5.66 |
| 1841   | 0.84                   | 1.88   | 1.54   | 1.24    | 1.07 | 2.73  | 6.49   | 7.77   | 3.71    | 5.60 |
| 1842   | 0.88                   | 1.66   | 1.44   | 1.26    | 1.17 | 2.56  | 6.54   | 7.71   | 3.87    | 5.36 |
| 1843   | 0.78                   | 1.54   | 1.54   | 1.31    | 1.17 | 2.73  | 5.97   | 7.37   | 4.04    | 5.40 |
| 1844   | 1.13                   | 1.10   | 1.66   | 1.35    | 0.98 | 2.47  | 5.69   | 8.03   | 3.55    | 5.55 |
| 1845   | 1.02                   | 1.62   | 2.02   | 1.54    | 1.32 | 3.65  | 4.17   | 8.83   | 4.77    | 6.84 |
| 1846   | 0.68                   | 1.47   | 1.92   | 1.42    | 1.23 | 3.33  | 6.24   | 10.95  | 4.70    | 6.24 |
| 1847   | 0.91                   | 1.26   | 1.16   | 1.18    | 1.02 | 2.28  | 5.80   | 10.65  | 3.77    | 4.91 |
| 1848   | 0.71                   | 1.32   | 1.75   | 1.29    | 1.16 | 3.09  | 5.10   | 6.55   | 4.04    | 5.98 |
| 1849   | 0.73                   | 0.92   | 1.33   | 1.01    | 0.88 | 2.45  | 5.44   | 10.04  | 2.89    | 4.71 |
| 1850   | 0.98                   | 1.37   | 1.52   | 1.18    | 1.06 | 2.53  | 3.85   | 7.75   | 3.50    | 6.11 |
| 1851   | 1.01                   | 1.42   | 1.87   | 1.32    | 1.22 | 3.48  | 5.84   | 9.01   | 3.62    | 7.04 |
| 1852   | 0.88                   | 1.75   | 2.23   | 1.42    | 1.37 | 3.65  | 6.20   | 11.28  | 4.33    | 8.25 |
| 1853   | 0.94                   | 1.75   | 2.04   | 1.39    | 1.34 | 3.23  | 7.80   | 13.73  | 4.37    | 8.09 |
| 1854   | 0.80                   | 1.45   | 1.90   | 1.28    | 1.18 | 3.49  | 7.97   | 12.82  | 3.86    | 7.31 |
| 1855   | 0.79                   | 1.35   | 1.38   | 1.12    | 1.26 | 3.01  | 6.75   | 12.18  | 4.05    | 6.12 |
| 1856   | 0.78                   | 1.48   | 1.26   | 1.12    | 1.18 | 3.00  | 6.40   | 8.96   | 4.02    | 6.19 |
| 1857   | 0.73                   | 1.32   | 1.29   | 1.05    | 1.06 | 3.03  | 7.19   | 8.34   | 3.79    | 6.01 |
| 1858   | 0.84                   | 1.49   | 1.09   | 1.05    | 1.00 | 2.87  | 6.52   | 8.65   | 3.49    | 6.07 |
| 1859   | 0.66                   | 1.51   | 1.13   | 1.02    | 1.02 | 3.31  | 7.49   | 7.39   | 3.59    | 6.03 |
| 1860   | 0.72                   | 1.38   | 0.76   | 0.83    | 0.91 | 2.66  | 7.73   | 7.71   | 3.21    | 5.12 |
| 1861   | 0.71                   | 1.42   | 0.96   | 0.90    | 1.00 | 2.94  | 7.16   | 5.25   | 3.45    | 5.68 |
| 1862   | 0.60                   | 1.22   | 1.00   | 0.95    | 1.15 | 2.90  | 7.50   | 6.65   | 3.91    | 5.35 |
| 1863   | 0.83                   | 1.15   | 0.87   | 0.95    | 1.07 | 2.50  | 6.53   | 7.02   | 3.67    | 5.30 |

| Années | Largeur de cernes (mm) |        |        |         |      | Croissance radiale indicée (cm <sup>2</sup> ) |        |        |         |       |
|--------|------------------------|--------|--------|---------|------|---|--------|--------|---------|-------|
|        | TAD-02                 | TAD-15 | TAD-30 | Moyenne | Site | TAD-02  | TAD-15 | TAD-30 | Moyenne | Site  |
| 1864   | 0.70                   | 1.01   | 1.05   | 1.03    | 1.13 | 3.46  | 6.28   | 6.15   | 4.17    | 5.34  |
| 1865   | 0.78                   | 1.01   | 0.97   | 0.95    | 0.96 | 2.95  | 5.60   | 7.48   | 3.77    | 5.32  |
| 1866   | 0.88                   | 0.87   | 1.06   | 0.97    | 0.98 | 3.35  | 5.65   | 6.95   | 3.52    | 5.47  |
| 1867   | 0.61                   | 1.18   | 1.41   | 1.05    | 1.14 | 3.82  | 4.92   | 7.67   | 4.48    | 6.59  |
| 1868   | 0.78                   | 0.68   | 0.80   | 0.84    | 0.76 | 2.69  | 6.74   | 10.35  | 3.02    | 4.44  |
| 1869   | 1.18                   | 1.04   | 0.96   | 1.05    | 0.95 | 3.47  | 3.94   | 5.92   | 3.86    | 6.18  |
| 1870   | 1.45                   | 1.19   | 1.53   | 1.35    | 1.13 | 5.32  | 6.04   | 7.18   | 4.39    | 8.39  |
| 1871   | 1.47                   | 1.18   | 1.35   | 1.26    | 1.04 | 6.62  | 7.03   | 11.52  | 3.90    | 8.05  |
| 1872   | 1.24                   | 0.96   | 1.19   | 1.09    | 0.90 | 6.84  | 7.05   | 10.25  | 3.53    | 6.94  |
| 1873   | 1.27                   | 0.99   | 0.85   | 0.94    | 0.80 | 5.88  | 5.78   | 9.16   | 3.03    | 6.23  |
| 1874   | 1.32                   | 0.83   | 0.91   | 0.98    | 0.78 | 6.12  | 6.01   | 6.57   | 3.05    | 6.22  |
| 1875   | 1.00                   | 0.81   | 0.90   | 0.90    | 0.83 | 6.48  | 5.08   | 7.11   | 3.22    | 5.70  |
| 1876   | 1.19                   | 0.53   | 0.49   | 0.75    | 0.69 | 4.98  | 5.01   | 7.12   | 2.46    | 4.41  |
| 1877   | 1.51                   | 0.84   | 0.77   | 1.01    | 0.91 | 6.00  | 3.33   | 3.89   | 3.50    | 6.37  |
| 1878   | 1.79                   | 0.75   | 0.98   | 1.18    | 0.90 | 7.74  | 5.27   | 6.10   | 3.69    | 7.31  |
| 1879   | 1.92                   | 1.13   | 1.25   | 1.34    | 0.99 | 9.35  | 4.75   | 7.82   | 4.37    | 9.21  |
| 1880   | 1.61                   | 1.02   | 1.34   | 1.29    | 1.12 | 10.30   | 7.24   | 10.09  | 4.80    | 8.79  |
| 1881   | 1.52                   | 1.07   | 1.19   | 1.23    | 1.08 | 8.82  | 6.62   | 10.93  | 4.45    | 8.41  |
| 1882   | 1.34                   | 1.00   | 1.10   | 1.08    | 0.94 | 8.44  | 6.96   | 9.83   | 3.92    | 7.77  |
| 1883   | 1.41                   | 1.27   | 1.17   | 1.10    | 1.00 | 7.56  | 6.59   | 9.15   | 4.43    | 8.80  |
| 1884   | 1.67                   | 1.59   | 1.20   | 1.27    | 1.11 | 8.11  | 8.49   | 9.80   | 5.11    | 10.20 |
| 1885   | 2.12                   | 1.53   | 1.14   | 1.43    | 1.05 | 9.75  | 10.74  | 10.11  | 5.04    | 10.95 |
| 1886   | 1.31                   | 1.62   | 1.14   | 1.18    | 1.19 | 12.62   | 10.50  | 9.72   | 5.59    | 9.67  |
| 1887   | 1.52                   | 1.42   | 0.67   | 1.10    | 1.03 | 7.95  | 11.27  | 9.79   | 4.93    | 8.38  |
| 1888   | 1.57                   | 1.21   | 0.99   | 1.15    | 0.99 | 9.37  | 9.97   | 5.81   | 4.76    | 9.02  |
| 1889   | 1.41                   | 1.14   | 0.98   | 1.05    | 0.99 | 9.82  | 8.64   | 8.61   | 4.69    | 8.59  |
| 1890   | 1.40                   | 1.09   | 0.85   | 1.01    | 0.83 | 8.92  | 8.22   | 8.62   | 4.18    | 8.14  |
| 1891   | 1.72                   | 1.21   | 1.27   | 1.32    | 0.95 | 9.03  | 7.89   | 7.51   | 4.92    | 10.46 |
| 1892   | 1.27                   | 1.40   | 1.53   | 1.26    | 0.99 | 11.23   | 8.89   | 11.26  | 5.30    | 10.86 |
| 1893   | 1.60                   | 0.92   | 1.04   | 1.10    | 0.79 | 8.43  | 10.40  | 13.75  | 4.12    | 9.01  |
| 1894   | 1.51                   | 1.38   | 1.35   | 1.22    | 0.95 | 10.75   | 6.88   | 9.42   | 4.97    | 11.04 |
| 1895   | 1.60                   | 1.53   | 1.30   | 1.25    | 0.98 | 10.31   | 10.46  | 12.35  | 5.14    | 11.58 |
| 1896   | 1.54                   | 1.79   | 1.18   | 1.21    | 1.14 | 11.07   | 11.74  | 11.95  | 5.92    | 11.90 |
| 1897   | 1.16                   | 1.49   | 1.54   | 1.20    | 1.09 | 10.79   | 13.92  | 11.00  | 5.67    | 11.45 |
| 1898   | 1.59                   | 1.50   | 1.03   | 1.06    | 0.83 | 8.20  | 11.70  | 14.46  | 4.75    | 11.03 |
| 1899   | 1.63                   | 1.28   | 1.30   | 1.26    | 0.95 | 11.42   | 11.96  | 9.72   | 5.24    | 11.53 |
| 1900   | 1.83                   | 1.43   | 1.48   | 1.37    | 1.00 | 11.86   | 10.30  | 12.41  | 5.60    | 13.14 |
| 1901   | 1.51                   | 1.94   | 1.38   | 1.29    | 1.07 | 13.55   | 11.66  | 14.22  | 6.03    | 13.57 |
| 1902   | 1.95                   | 1.66   | 1.25   | 1.32    | 1.00 | 11.30   | 15.98  | 13.43  | 5.70    | 13.65 |
| 1903   | 2.10                   | 1.28   | 1.35   | 1.44    | 1.07 | 14.86   | 13.86  | 12.22  | 5.98    | 13.45 |
| 1904   | 1.38                   | 1.32   | 1.31   | 1.27    | 1.08 | 16.20   | 10.85  | 13.30  | 6.11    | 11.72 |
| 1905   | 1.71                   | 1.23   | 1.09   | 1.20    | 0.92 | 10.85   | 11.27  | 13.04  | 5.27    | 11.72 |
| 1906   | 1.73                   | 1.00   | 0.84   | 1.09    | 0.84 | 13.60   | 10.62  | 10.94  | 4.66    | 10.36 |
| 1907   | 2.18                   | 1.08   | 0.84   | 1.20    | 0.86 | 13.95   | 8.64   | 8.51   | 4.90    | 11.93 |
| 1908   | 1.86                   | 1.28   | 1.11   | 1.21    | 0.98 | 17.81   | 9.48   | 8.49   | 5.22    | 12.71 |
| 1909   | 2.35                   | 1.34   | 0.98   | 1.27    | 0.95 | 15.46   | 11.30  | 11.35  | 5.15    | 13.95 |
| 1910   | 2.87                   | 1.34   | 1.32   | 1.63    | 1.22 | 19.83   | 11.90  | 10.12  | 6.35    | 16.78 |
| 1911   | 2.09                   | 1.87   | 1.93   | 1.63    | 1.40 | 24.62   | 12.05  | 13.65  | 7.63    | 18.52 |
| 1912   | 2.07                   | 1.16   | 1.67   | 1.47    | 1.21 | 18.29   | 17.03  | 20.23  | 6.32    | 15.56 |
| 1913   | 1.42                   | 0.95   | 1.63   | 1.20    | 1.19 | 18.36   | 10.65  | 17.67  | 6.25    | 13.00 |
| 1914   | 0.97                   | 0.64   | 1.08   | 0.81    | 0.76 | 12.79   | 8.76   | 17.45  | 4.13    | 8.79  |
| 1915   | 1.57                   | 0.56   | 0.96   | 0.95    | 0.61 | 8.79  | 5.97   | 11.60  | 3.44    | 9.96  |
| 1916   | 1.27                   | 0.77   | 1.14   | 0.99    | 0.78 | 14.31   | 5.22   | 10.36  | 4.38    | 10.42 |
| 1917   | 1.37                   | 0.58   | 0.63   | 0.82    | 0.73 | 11.68   | 7.18   | 12.39  | 3.92    | 8.41  |
| 1918   | 1.78                   | 0.69   | 0.50   | 0.92    | 0.81 | 12.80   | 5.50   | 6.94   | 4.32    | 9.60  |
| 1919   | 1.57                   | 1.16   | 1.20   | 1.13    | 0.98 | 16.75   | 6.57   | 5.47   | 5.63    | 13.07 |
| 1920   | 1.23                   | 1.45   | 1.46   | 1.14    | 1.11 | 14.91   | 11.08  | 13.23  | 6.17    | 13.98 |
| 1921   | 1.01                   | 1.06   | 1.27   | 1.00    | 1.00 | 11.81   | 13.92  | 16.20  | 5.52    | 11.41 |
| 1922   | 1.09                   | 1.51   | 1.21   | 1.00    | 1.13 | 9.73  | 10.22  | 14.26  | 6.40    | 12.98 |
| 1923   | 0.96                   | 0.72   | 1.06   | 0.86    | 0.92 | 10.59   | 14.71  | 13.63  | 5.17    | 9.52  |

| Années | Largeur de cernes (mm) |        |        |         |      | Croissance radiale indiquée (cm <sup>2</sup> ) |        |        |         |       |
|--------|------------------------|--------|--------|---------|------|--|--------|--------|---------|-------|
|        | TAD-02                 | TAD-15 | TAD-30 | Moyenne | Site | TAD-02   | TAD-15 | TAD-30 | Moyenne | Site  |
| 1924   | 0.81                   | 1.06   | 1.10   | 0.84    | 1.09 | 9.38   | 7.10   | 12.07  | 5.96    | 10.34 |
| 1925   | 0.88                   | 0.78   | 0.80   | 0.73    | 0.98 | 7.96   | 10.49  | 12.57  | 5.00    | 8.54  |
| 1926   | 1.21                   | 1.10   | 0.92   | 0.96    | 1.01 | 8.68   | 7.75   | 9.19   | 5.59    | 11.24 |
| 1927   | 1.29                   | 1.39   | 1.23   | 1.20    | 1.25 | 12.04  | 11.03  | 10.66  | 6.87    | 13.79 |
| 1928   | 1.12                   | 1.60   | 1.34   | 1.17    | 1.21 | 13.02  | 14.05  | 14.32  | 6.74    | 14.41 |
| 1929   | 1.16                   | 1.39   | 1.25   | 1.12    | 1.07 | 11.35  | 16.23  | 15.66  | 6.48    | 13.58 |
| 1930   | 1.39                   | 1.61   | 1.57   | 1.43    | 1.34 | 11.81  | 14.27  | 14.65  | 8.28    | 16.52 |
| 1931   | 1.41                   | 1.77   | 1.60   | 1.59    | 1.75 | 14.28  | 16.71  | 18.57  | 9.58    | 17.47 |
| 1932   | 1.30                   | 1.98   | 1.55   | 1.55    | 1.69 | 14.67  | 18.57  | 19.16  | 9.76    | 17.76 |
| 1933   | 0.62                   | 1.48   | 1.28   | 1.02    | 1.31 | 13.62  | 20.92  | 18.73  | 7.62    | 12.62 |
| 1934   | 0.83                   | 1.14   | 0.68   | 0.74    | 0.92 | 6.56   | 15.78  | 15.52  | 5.39    | 9.79  |
| 1935   | 0.70                   | 1.16   | 0.77   | 0.86    | 1.05 | 8.75   | 12.27  | 8.33   | 5.91    | 9.78  |
| 1936   | 0.93                   | 0.78   | 0.76   | 0.80    | 0.87 | 7.39   | 12.54  | 9.42   | 5.04    | 9.25  |
| 1937   | 0.62                   | 1.01   | 1.47   | 1.08    | 1.15 | 9.90   | 8.56   | 9.28   | 6.72    | 11.96 |
| 1938   | 0.97                   | 0.68   | 0.83   | 0.88    | 0.91 | 6.60   | 11.10  | 18.18  | 5.15    | 9.42  |
| 1939   | 0.71                   | 0.90   | 1.19   | 1.00    | 1.10 | 10.47  | 7.53   | 10.27  | 6.54    | 10.82 |
| 1940   | 1.11                   | 0.96   | 0.92   | 1.01    | 1.05 | 7.67   | 9.93   | 14.87  | 6.14    | 11.44 |
| 1941   | 0.93                   | 1.31   | 1.39   | 1.17    | 1.32 | 12.09  | 10.66  | 11.57  | 7.53    | 14.14 |
| 1942   | 1.01                   | 1.27   | 1.14   | 1.06    | 1.31 | 10.14  | 14.69  | 17.59  | 7.49    | 13.33 |
| 1943   | 0.84                   | 1.12   | 0.91   | 0.90    | 1.13 | 11.13  | 14.37  | 14.48  | 6.89    | 11.20 |
| 1944   | 1.05                   | 1.17   | 0.78   | 0.89    | 1.10 | 9.30   | 12.70  | 11.58  | 6.64    | 11.70 |
| 1945   | 0.86                   | 1.49   | 1.06   | 0.95    | 1.28 | 11.69  | 13.35  | 10.07  | 7.87    | 13.45 |
| 1946   | 0.86                   | 1.39   | 0.94   | 0.91    | 1.24 | 9.58   | 17.10  | 13.69  | 7.77    | 12.66 |
| 1947   | 0.61                   | 1.61   | 0.90   | 0.81    | 1.14 | 9.65   | 16.17  | 12.15  | 7.24    | 12.47 |
| 1948   | 0.99                   | 1.74   | 0.90   | 0.99    | 1.40 | 6.85   | 18.89  | 11.69  | 8.11    | 14.50 |
| 1949   | 0.85                   | 1.82   | 1.15   | 1.09    | 1.64 | 11.24  | 20.54  | 11.73  | 9.88    | 15.48 |
| 1950   | 0.83                   | 1.55   | 1.13   | 1.07    | 1.56 | 9.68   | 21.71  | 15.06  | 9.67    | 14.36 |
| 1951   | 0.94                   | 1.65   | 1.09   | 1.05    | 1.65 | 9.54   | 18.61  | 14.94  | 10.22   | 15.11 |
| 1952   | 0.96                   | 1.58   | 1.32   | 1.17    | 1.72 | 10.83  | 20.01  | 14.50  | 10.58   | 16.00 |
| 1953   | 0.99                   | 1.56   | 1.25   | 1.10    | 1.72 | 11.07  | 19.28  | 17.64  | 10.48   | 15.82 |
| 1954   | 1.14                   | 1.27   | 1.12   | 1.13    | 1.67 | 11.47  | 19.26  | 16.74  | 9.75    | 14.73 |
| 1955   | 0.76                   | 1.37   | 1.36   | 1.17    | 1.77 | 13.28  | 15.78  | 15.12  | 10.82   | 14.85 |
| 1956   | 1.05                   | 1.26   | 1.23   | 1.06    | 1.41 | 8.91   | 17.11  | 18.54  | 8.74    | 14.98 |
| 1957   | 1.16                   | 1.74   | 1.83   | 1.38    | 1.88 | 12.33  | 15.80  | 16.82  | 12.32   | 20.35 |
| 1958   | 1.38                   | 2.39   | 2.44   | 1.75    | 2.04 | 13.76  | 22.08  | 25.22  | 13.84   | 26.98 |
| 1959   | 1.03                   | 3.31   | 2.30   | 1.69    | 2.11 | 16.44  | 30.60  | 33.90  | 15.24   | 29.23 |
| 1960   | 1.48                   | 3.27   | 1.92   | 1.51    | 1.68 | 12.43  | 42.96  | 32.30  | 12.44   | 29.38 |
| 1961   | 0.98                   | 3.36   | 2.35   | 1.73    | 2.00 | 17.86  | 43.06  | 27.23  | 15.05   | 30.17 |
| 1962   | 0.96                   | 2.76   | 1.85   | 1.29    | 1.53 | 11.98  | 44.95  | 33.57  | 11.84   | 25.36 |
| 1963   | 1.07                   | 2.32   | 1.62   | 1.33    | 1.70 | 11.80  | 37.54  | 26.76  | 12.97   | 22.88 |
| 1964   | 1.08                   | 1.77   | 1.52   | 1.17    | 1.60 | 13.18  | 31.92  | 23.53  | 12.16   | 20.05 |
| 1965   | 0.85                   | 1.51   | 1.43   | 1.02    | 1.64 | 13.33  | 24.61  | 22.22  | 12.40   | 17.55 |
| 1966   | 0.73                   | 1.60   | 1.38   | 0.94    | 1.45 | 10.56  | 21.04  | 21.06  | 11.26   | 17.38 |
| 1967   | 0.65                   | 1.62   | 1.03   | 0.83    | 1.45 | 9.12   | 22.47  | 20.54  | 11.20   | 15.46 |
| 1968   | 0.73                   | 1.60   | 1.51   | 1.13    | 1.72 | 8.17   | 22.93  | 15.29  | 13.32   | 18.22 |
| 1969   | 0.95                   | 1.81   | 2.07   | 1.44    | 1.81 | 9.18   | 22.81  | 22.68  | 14.35   | 23.11 |
| 1970   | 0.98                   | 1.65   | 2.00   | 1.47    | 1.74 | 11.97  | 26.10  | 31.27  | 14.24   | 22.26 |
| 1971   | 0.87                   | 1.75   | 1.92   | 1.36    | 1.85 | 12.45  | 23.90  | 30.44  | 15.07   | 22.02 |
| 1972   | 0.86                   | 2.03   | 1.66   | 1.15    | 1.58 | 11.04  | 25.50  | 29.50  | 13.24   | 22.15 |
| 1973   | 0.98                   | 1.96   | 1.77   | 1.18    | 1.54 | 10.95  | 29.81  | 25.69  | 12.79   | 23.10 |
| 1974   | 1.03                   | 2.11   | 1.96   | 1.23    | 1.42 | 12.63  | 29.08  | 27.59  | 11.97   | 25.18 |
| 1975   | 0.48                   | 1.83   | 1.58   | 0.91    | 1.46 | 13.27  | 31.52  | 30.76  | 11.76   | 19.61 |
| 1976   | 0.35                   | 1.27   | 1.44   | 0.69    | 0.98 | 6.24   | 27.62  | 24.98  | 7.96    | 15.54 |
| 1977   | 0.53                   | 0.89   | 1.17   | 0.66    | 0.86 | 4.51   | 19.23  | 22.88  | 7.12    | 13.08 |
| 1978   | 0.80                   | 1.31   | 1.41   | 0.85    | 1.20 | 6.91   | 13.62  | 18.71  | 10.17   | 17.68 |
| 1979   | 0.83                   | 1.42   | 1.59   | 0.92    | 1.24 | 10.41  | 20.04  | 22.60  | 10.90   | 19.47 |
| 1980   | 0.50                   | 1.11   | 1.38   | 0.77    | 1.20 | 10.85  | 21.86  | 25.69  | 10.36   | 15.41 |
| 1981   | 0.36                   | 0.70   | 0.92   | 0.52    | 0.78 | 6.55   | 17.20  | 22.47  | 6.86    | 10.22 |
| 1982   | 0.47                   | 0.85   | 1.08   | 0.63    | 0.77 | 4.70   | 10.94  | 15.00  | 6.81    | 12.36 |
| 1983   | 0.57                   | 0.74   | 1.03   | 0.69    | 0.96 | 6.17   | 13.28  | 17.61  | 8.41    | 12.02 |

| Années | Largeur de cernes (mm) |        |        |         |      | Croissance radiale indicée (cm <sup>2</sup> ) |        |        |         |       |
|--------|------------------------|--------|--------|---------|------|---|--------|--------|---------|-------|
|        | TAD-02                 | TAD-15 | TAD-30 | Moyenne | Site | TAD-02  | TAD-15 | TAD-30 | Moyenne | Site  |
| 1984   | 0.39                   | 1.11   | 1.31   | 0.72    | 0.91 | 7.55  | 11.54  | 16.97  | 8.37    | 14.75 |
| 1985   | 0.45                   | 0.83   | 0.97   | 0.60    | 0.94 | 5.12  | 17.47  | 21.66  | 8.39    | 11.74 |
| 1986   | 0.48                   | 0.91   | 0.83   | 0.59    | 1.09 | 5.97  | 13.12  | 16.13  | 9.39    | 11.50 |
| 1987   | 0.55                   | 1.37   | 1.19   | 0.81    | 1.37 | 6.40  | 14.36  | 13.74  | 12.40   | 16.34 |
| 1988   | 0.47                   | 1.44   | 1.28   | 0.78    | 1.33 | 7.36  | 21.82  | 19.84  | 12.35   | 16.91 |
| 1989   | 0.39                   | 0.82   | 0.96   | 0.60    | 0.99 | 6.26  | 23.05  | 21.42  | 9.23    | 11.53 |
| 1990   | 0.37                   | 1.09   | 1.09   | 0.64    | 0.93 | 5.24  | 13.13  | 16.22  | 8.72    | 13.67 |
| 1991   | 0.40                   | 0.74   | 1.26   | 0.71    | 0.95 | 5.02  | 17.61  | 18.38  | 8.82    | 12.92 |
| 1992   | 0.68                   | 0.83   | 0.66   | 0.62    | 0.99 | 5.36  | 11.93  | 21.46  | 9.28    | 11.29 |
| 1993   | 0.47                   | 0.85   | 0.37   | 0.47    | 1.18 | 9.19  | 13.39  | 11.30  | 10.87   | 8.85  |
| 1994   | 0.55                   | 0.62   | 0.27   | 0.41    | 0.87 | 6.38  | 13.87  | 6.29   | 8.10    | 7.42  |
| 1995   | 0.36                   | 0.72   | 0.46   | 0.49    | 1.01 | 7.50  | 10.09  | 4.67   | 9.56    | 8.19  |
| 1996   | 0.33                   | 0.61   | 0.51   | 0.44    | 0.86 | 4.90  | 11.73  | 7.94   | 8.32    | 7.73  |
| 1997   | 0.42                   | 0.41   | 0.39   | 0.43    | 0.80 | 4.50  | 9.93   | 8.76   | 7.71    | 6.42  |
| 1998   | 0.66                   | 0.72   | 0.58   | 0.59    | 1.03 | 5.72  | 6.79   | 6.76   | 10.14   | 10.25 |
| 1999   | 0.60                   | 0.87   | 0.79   | 0.66    | 1.20 | 8.98  | 11.81  | 9.97   | 11.99   | 12.12 |
| 2000   | 0.85                   | 0.86   | 0.73   | 0.72    | 1.09 | 8.26  | 14.41  | 13.69  | 11.07   | 12.81 |
| 2001   | 0.89                   | 0.73   | 0.85   | 0.81    | 1.25 | 11.68   | 14.18  | 12.58  | 12.68   | 13.11 |
| 2002   | 0.31                   | 0.89   | 1.07   | 0.72    | 1.30 | 12.35   | 12.21  | 14.75  | 13.37   | 12.57 |
| 2003   | 0.41                   | 0.45   | 0.50   | 0.44    | 0.69 | 4.27  | 14.87  | 18.58  | 7.34    | 7.31  |
| 2004   | 0.53                   | 0.54   | 0.74   | 0.59    | 0.87 | 5.69  | 7.48   | 8.75   | 9.35    | 9.81  |
| 2005   | 0.62                   | 0.77   | 0.98   | 0.72    | 1.03 | 7.36  | 9.10   | 12.97  | 11.23   | 12.98 |
| 2006   | 0.61                   | 1.10   | 0.95   | 0.80    | 1.09 | 8.69  | 12.98  | 17.27  | 12.23   | 14.61 |
| 2007   | 0.61                   | 0.77   | 0.85   | 0.73    | 0.74 | 8.52  | 18.49  | 16.81  | 12.19   | 12.19 |

## 2.2. Résultats obtenus pour les hêtres du site de Montréal

Tableau 6. Valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  dans les hêtres du site de Montréal.

| Années | $\delta^{13}\text{C}$ |       |       |         | $\delta^{18}\text{O}$ |      |       |         |
|--------|-----------------------|-------|-------|---------|-----------------------|------|-------|---------|
|        | AM-4                  | AM-5  | AM-33 | Moyenne | AM-4                  | AM-5 | AM-33 | Moyenne |
| 1880   | -16.9                 | -17.4 | -16.9 | -17.1   | 26.2                  |      | 25.5  | 25.3    |
| 1882   | -18.2                 | -17.4 | -16.7 | -17.4   | 24.8                  | 24.1 | 24.6  | 24.7    |
| 1884   | -18.0                 | -17.4 | -17.0 | -17.5   | 26.0                  |      | 24.8  | 25.4    |
| 1886   | -17.1                 | -17.0 | -16.8 | -17.0   | 25.2                  | 24.6 | 24.7  | 24.8    |
| 1888   | -16.5                 | -17.1 | -15.8 | -16.5   | 25.0                  | 24.6 | 24.6  | 24.7    |
| 1890   | -16.9                 | -17.3 | -17.0 | -17.1   | 25.8                  | 24.4 | 24.6  | 25.0    |
| 1892   | -16.7                 | -17.1 | -16.7 | -16.8   | 25.1                  | 24.2 | 24.7  | 24.7    |
| 1894   | -16.1                 | -18.0 | -17.7 | -17.3   | 26.2                  | 25.8 | 25.3  | 25.8    |
| 1896   | -16.1                 | -16.9 | -17.1 | -16.7   | 27.0                  | 25.0 | 25.4  | 25.8    |
| 1898   | -15.8                 | -18.3 | -17.1 | -17.1   | 26.7                  | 25.6 | 25.3  | 25.8    |
| 1900   | -15.7                 | -17.8 | -17.0 | -16.9   | 26.1                  | 25.8 | 25.5  | 25.8    |
| 1902   | -16.5                 | -18.1 | -17.1 | -17.3   | 26.7                  | 24.1 | 25.2  | 25.4    |
| 1904   | -16.8                 | -18.9 | -17.4 | -17.7   | 26.6                  | 25.4 | 26.2  | 26.0    |
| 1906   | -16.1                 | -17.6 | -16.2 | -16.6   | 26.2                  | 25.2 | 25.5  | 25.6    |
| 1908   | -16.0                 | -17.7 | -16.0 | -16.6   | 27.5                  | 25.5 | 26.4  | 26.5    |
| 1910   | -15.9                 | -18.3 | -16.6 | -16.9   | 26.8                  | 26.1 | 26.4  | 26.5    |
| 1912   | -15.9                 | -16.7 | -16.7 | -16.4   | 27.4                  | 27.2 | 26.6  | 27.1    |
| 1914   | -16.4                 | -18.1 | -17.2 | -17.3   | 28.0                  | 26.4 | 26.3  | 26.9    |
| 1916   | -15.9                 | -19.0 | -16.6 | -17.2   | 26.0                  | 25.7 | 25.6  | 25.8    |
| 1918   | -15.7                 | -18.0 | -16.9 | -16.9   | 26.9                  | 26.3 | 25.9  | 26.3    |
| 1920   | -16.2                 | -18.4 | -17.1 | -17.2   | 27.6                  | 26.9 | 26.6  | 27.1    |
| 1922   | -16.8                 | -18.7 | -17.4 | -17.6   | 26.4                  | 26.4 | 26.0  | 26.3    |
| 1924   | -16.6                 | -16.9 | -15.9 | -16.5   | 25.7                  | 25.5 | 25.4  | 25.5    |



| Années | $\delta^{13}\text{C}$ |       |       |         | $\delta^{18}\text{O}$ |      |       |         |
|--------|-----------------------|-------|-------|---------|-----------------------|------|-------|---------|
|        | AM-4                  | AM-5  | AM-33 | Moyenne | AM-4                  | AM-5 | AM-33 | Moyenne |
| 1926   | -17.0                 | -17.5 | -16.6 | -17.0   | 26.6                  | 25.7 | 25.4  | 25.9    |
| 1928   | -17.2                 | -17.0 | -16.4 | -16.9   | 26.6                  | 26.7 | 25.7  | 26.3    |
| 1930   | -16.2                 | -18.2 | -16.6 | -17.0   | 25.9                  | 26.3 | 25.3  | 25.8    |
| 1932   | -15.8                 | -17.6 | -16.5 | -16.7   | 27.7                  | 26.9 | 26.2  | 27.0    |
| 1934   | -15.5                 | -17.6 | -16.4 | -16.5   | 26.0                  | 26.5 | 25.9  | 26.1    |
| 1936   | -16.2                 | -17.2 | -16.7 | -16.7   | 26.2                  | 26.7 | 25.6  | 26.2    |
| 1938   | -16.2                 | -16.4 | -16.2 | -16.3   | 27.2                  | 26.4 | 25.8  | 26.5    |
| 1940   | -15.3                 | -17.1 | -16.7 | -16.4   | 26.5                  | 26.5 | 25.9  | 26.3    |
| 1942   | -16.7                 | -16.8 | -16.3 | -16.6   | 26.5                  | 26.6 | 26.0  | 26.4    |
| 1944   | -15.2                 | -17.0 | -15.9 | -16.0   | 27.9                  | 27.2 | 26.5  | 27.2    |
| 1946   | -15.9                 | -16.4 | -16.2 | -16.2   | 26.0                  | 26.6 | 26.0  | 26.2    |
| 1948   | -16.3                 | -16.9 | -16.4 | -16.5   | 27.5                  | 27.7 | 27.0  | 27.4    |
| 1950   | -16.4                 | -17.1 | -16.3 | -16.6   | 27.3                  | 26.6 | 26.3  | 26.7    |
| 1952   | -16.7                 | -17.3 | -16.2 | -16.7   | 27.5                  | 27.3 | 27.1  | 27.3    |
| 1954   | -16.3                 | -17.8 | -16.2 | -16.7   | 27.1                  | 26.2 | 25.6  | 26.3    |
| 1956   | -16.1                 | -16.2 | -15.6 | -15.9   | 28.1                  | 27.2 | 26.9  | 27.4    |
| 1958   | -15.6                 | -16.3 | -15.5 | -15.8   | 26.4                  | 26.8 | 25.8  | 26.3    |
| 1960   | -15.8                 | -16.4 | -16.4 | -16.2   | 26.6                  | 27.5 | 26.5  | 26.9    |
| 1962   | -15.5                 | -16.8 | -16.1 | -16.1   | 26.9                  | 25.8 | 26.1  | 26.3    |
| 1964   | -15.4                 | -17.4 | -15.7 | -16.2   | 27.0                  | 26.8 | 27.0  | 26.9    |
| 1966   | -14.9                 | -17.0 | -16.0 | -16.0   | 26.5                  | 26.5 | 25.9  | 26.3    |
| 1968   | -14.5                 | -17.0 | -15.3 | -15.6   | 26.4                  | 26.2 | 25.9  | 26.1    |
| 1970   | -15.5                 | -16.5 | -16.0 | -16.0   | 26.2                  | 26.7 | 25.6  | 26.1    |
| 1972   | -15.7                 | -17.0 | -15.7 | -16.1   | 25.9                  | 25.4 | 25.3  | 25.5    |
| 1974   | -14.8                 | -16.0 | -16.7 | -15.8   | 26.8                  | 26.8 | 25.8  | 26.5    |
| 1976   | -15.6                 | -18.0 | -16.2 | -16.6   | 25.9                  | 26.0 | 25.4  | 25.8    |
| 1978   | -15.8                 | -17.2 | -16.1 | -16.4   | 27.1                  | 27.0 | 25.9  | 26.7    |
| 1980   | -14.5                 | -15.7 | -16.3 | -15.5   | 27.1                  | 26.9 | 27.1  | 27.0    |
| 1982   | -14.0                 | -15.5 | -15.6 | -15.0   | 27.2                  | 27.2 | 26.8  | 27.1    |
| 1984   | -14.2                 | -16.0 | -15.5 | -15.2   | 27.1                  | 27.1 | 26.1  | 26.8    |
| 1986   | -15.8                 | -16.8 | -16.1 | -16.2   | 27.1                  | 26.5 | 26.7  | 26.8    |
| 1988   | -15.0                 | -15.9 | -15.8 | -15.6   | 26.3                  | 27.0 | 26.0  | 26.4    |
| 1990   | -14.9                 | -16.9 | -16.3 | -16.0   | 27.5                  | 27.6 | 26.1  | 27.1    |
| 1992   | -16.1                 | -17.2 | -16.4 | -16.6   | 25.8                  | 26.0 | 25.6  | 25.8    |
| 1994   | -15.2                 | -17.0 | -16.0 | -16.1   | 26.9                  | 26.9 | 26.2  | 26.7    |
| 1996   | -14.0                 | -16.8 | -15.8 | -15.5   | 27.0                  | 27.3 | 26.4  | 26.9    |
| 1998   | -14.4                 | -17.4 | -16.2 | -16.0   | 27.2                  | 27.0 | 26.7  | 26.9    |
| 2000   | -14.7                 | -17.0 | -15.5 | -15.7   | 25.9                  | 26.4 | 25.7  | 26.0    |
| 2002   | -13.9                 | -17.4 | -15.7 | -15.7   | 27.1                  | 26.8 | 25.6  | 26.5    |
| 2004   | -14.7                 | -14.8 | -15.0 | -14.8   |                       |      | 25.5  | 25.5    |
| 2006   | -16.2                 | -16.4 | -16.7 | -16.4   |                       |      | 25.4  | 25.4    |

Tableau 7. Valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  et concentrations en azote dans les hêtres du site de Montréal.

| Années | $\delta^{15}\text{N}$ |      |       |         | [N]   |       |       |         |
|--------|-----------------------|------|-------|---------|-------|-------|-------|---------|
|        | AM-4                  | AM-5 | AM-33 | Moyenne | AM-4  | AM-5  | AM-33 | Moyenne |
| 1880   | 0.1                   |      | -1.1  | -0.5    | 0.126 |       | 0.115 | 0.121   |
| 1882   | 4.0                   |      | -0.7  | 1.6     | 0.158 |       | 0.105 | 0.132   |
| 1884   | 0.8                   |      | -0.4  | 0.2     | 0.127 |       | 0.144 | 0.136   |
| 1886   | 0.3                   |      | -0.6  | -0.2    | 0.140 |       | 0.112 | 0.126   |
| 1888   | 0.3                   | -0.2 | -0.9  | -0.2    | 0.112 | 0.094 | 0.099 | 0.102   |
| 1890   | 0.9                   | 0.3  | -0.3  | 0.3     | 0.116 | 0.108 | 0.137 | 0.120   |
| 1892   | 0.3                   | 0.3  | -0.8  | -0.1    | 0.123 | 0.117 | 0.111 | 0.117   |

| Années | $\delta^{15}\text{N}$ |      |       |         | [N]   |       |       |         |
|--------|-----------------------|------|-------|---------|-------|-------|-------|---------|
|        | AM-4                  | AM-5 | AM-33 | Moyenne | AM-4  | AM-5  | AM-33 | Moyenne |
| 1894   | 0.4                   | -0.2 | -0.4  | -0.1    | 0.103 | 0.153 | 0.100 | 0.119   |
| 1896   | 0.5                   | 0.3  | -0.1  | 0.2     | 0.115 | 0.109 | 0.138 | 0.120   |
| 1898   | 0.8                   | -0.1 | -0.4  | 0.1     | 0.138 | 0.118 | 0.114 | 0.123   |
| 1900   | -0.2                  | -0.6 | -0.7  | -0.5    | 0.107 | 0.099 | 0.123 | 0.110   |
| 1902   | 0.2                   | -0.6 | -0.2  | -0.2    | 0.118 | 0.104 | 0.138 | 0.120   |
| 1904   | 0.1                   | -0.4 | -0.9  | -0.4    | 0.137 | 0.124 | 0.110 | 0.124   |
| 1906   | -0.3                  | 0.0  | -0.9  | -0.4    | 0.109 | 0.119 | 0.098 | 0.109   |
| 1908   | 0.5                   | 0.6  | -0.1  | 0.3     | 0.123 | 0.115 | 0.137 | 0.125   |
| 1910   | 0.2                   | 0.3  | -1.3  | -0.3    | 0.138 | 0.130 | 0.112 | 0.127   |
| 1912   | 0.0                   | 0.4  | -0.6  | -0.1    | 0.113 | 0.143 | 0.104 | 0.120   |
| 1914   | 0.5                   | 0.8  | -0.2  | 0.4     | 0.127 | 0.116 | 0.137 | 0.127   |
| 1916   | 0.1                   | 0.2  | -0.9  | -0.2    | 0.143 | 0.128 | 0.111 | 0.127   |
| 1918   | -0.4                  | 0.5  | -0.6  | -0.2    | 0.112 | 0.117 | 0.100 | 0.110   |
| 1920   | 0.6                   | 0.8  | -0.3  | 0.4     | 0.117 | 0.113 | 0.143 | 0.124   |
| 1922   | -0.1                  | 0.4  | -0.9  | -0.2    | 0.134 | 0.116 | 0.108 | 0.120   |
| 1924   | 0.4                   | 0.3  | -0.8  | -0.1    | 0.116 | 0.140 | 0.130 | 0.129   |
| 1926   | 1.2                   | 0.9  | -0.6  | 0.5     | 0.129 | 0.113 | 0.129 | 0.124   |
| 1928   | -0.1                  | -0.4 | -0.6  | -0.3    | 0.129 | 0.116 | 0.115 | 0.120   |
| 1930   | 0.1                   | 0.4  | -1.1  | -0.2    | 0.105 | 0.132 | 0.110 | 0.116   |
| 1932   | 0.5                   | 0.8  | -0.4  | 0.3     | 0.121 | 0.114 | 0.135 | 0.123   |
| 1934   | 0.4                   | 0.1  | -0.3  | 0.1     | 0.131 | 0.095 | 0.114 | 0.113   |
| 1936   | -0.4                  | 0.2  | -0.6  | -0.3    | 0.099 | 0.101 | 0.128 | 0.110   |
| 1938   | 0.6                   | 1.0  | -0.1  | 0.5     | 0.118 | 0.116 | 0.140 | 0.125   |
| 1940   | 0.5                   | 0.3  | -0.7  | 0.0     | 0.132 | 0.124 | 0.125 | 0.127   |
| 1942   | -0.4                  | 0.4  | -0.8  | -0.3    | 0.123 | 0.123 | 0.105 | 0.117   |
| 1944   | 0.1                   | 1.2  | -0.3  | 0.4     | 0.125 | 0.119 | 0.149 | 0.131   |
| 1946   | 0.3                   | 0.3  | -1.0  | -0.1    | 0.130 | 0.128 | 0.120 | 0.126   |
| 1948   | -0.1                  | 0.0  | -0.7  | -0.3    | 0.109 | 0.102 | 0.109 | 0.107   |
| 1950   | 0.1                   | 0.3  | -0.6  | -0.1    | 0.119 | 0.111 | 0.144 | 0.125   |
| 1952   | -1.6                  | -0.7 | -1.1  | -1.1    | 0.146 | 0.118 | 0.121 | 0.128   |
| 1954   | -0.5                  | -0.9 | -1.5  | -1.0    | 0.125 | 0.093 | 0.137 | 0.119   |
| 1956   | -0.5                  | 0.9  | -1.0  | -0.2    | 0.114 | 0.116 | 0.148 | 0.126   |
| 1958   | -0.5                  | -0.5 | -1.4  | -0.8    | 0.133 | 0.125 | 0.126 | 0.128   |
| 1960   | -0.8                  | -0.4 | -1.7  | -1.0    | 0.121 | 0.136 | 0.105 | 0.121   |
| 1962   | -0.4                  | -0.1 | -1.4  | -0.6    | 0.125 | 0.112 | 0.142 | 0.126   |
| 1964   | -0.9                  | -0.5 | -2.3  | -1.3    | 0.133 | 0.118 | 0.119 | 0.123   |
| 1966   | -1.2                  | -0.9 | -1.3  | -1.1    | 0.116 | 0.137 | 0.108 | 0.120   |
| 1968   | -0.8                  | -0.5 | -1.3  | -0.9    | 0.127 | 0.115 | 0.150 | 0.131   |
| 1970   | -0.9                  | -0.9 | -2.0  | -1.3    | 0.143 | 0.128 | 0.118 | 0.130   |
| 1972   | -0.7                  | -0.7 | -1.3  | -0.9    | 0.121 | 0.148 | 0.113 | 0.127   |
| 1974   | -0.9                  | -0.4 | -1.4  | -0.9    | 0.121 | 0.120 | 0.145 | 0.129   |
| 1976   | -1.1                  | -1.1 | -1.6  | -1.3    | 0.138 | 0.132 | 0.125 | 0.132   |
| 1978   | -1.2                  | -1.0 | -1.9  | -1.4    | 0.119 | 0.145 | 0.141 | 0.135   |
| 1980   | -0.7                  | -0.4 | -1.4  | -0.8    | 0.128 | 0.124 | 0.156 | 0.136   |
| 1982   | -1.1                  | -1.0 | -1.9  | -1.3    | 0.151 | 0.125 | 0.124 | 0.133   |
| 1984   | -1.1                  | -0.2 | -1.7  | -1.0    | 0.121 | 0.135 | 0.161 | 0.139   |
| 1986   | -1.0                  | -0.9 | -2.1  | -1.3    | 0.124 | 0.121 | 0.165 | 0.137   |
| 1988   | -1.6                  | -1.3 | -2.5  | -1.8    | 0.137 | 0.127 | 0.119 | 0.127   |
| 1990   | -2.0                  | -1.6 | -2.4  | -2.0    | 0.109 | 0.107 | 0.155 | 0.124   |
| 1992   | 1.6                   | -0.8 | -1.8  | -0.3    | 0.149 | 0.130 | 0.171 | 0.150   |
| 1994   | 2.1                   | -1.6 | -2.3  | -0.6    | 0.181 | 0.136 |       | 0.159   |
| 1996   | -1.5                  |      | -1.9  | -1.7    | 0.118 |       |       | 0.118   |
| 1998   | -1.3                  | -1.3 |       | -1.3    | 0.134 | 0.132 |       | 0.133   |
| 2000   | -1.9                  |      | -2.0  | -1.9    | 0.150 |       |       | 0.150   |
| 2002   | -1.8                  |      | -2.7  | -2.2    | 0.154 |       | 0.192 | 0.173   |

| Années | $\delta^{15}\text{N}$ |      |       |         | [N]   |      |       |         |
|--------|-----------------------|------|-------|---------|-------|------|-------|---------|
|        | AM-4                  | AM-5 | AM-33 | Moyenne | AM-4  | AM-5 | AM-33 | Moyenne |
| 2004   |                       |      | -2.3  | -2.3    | 0.082 |      |       | 0.082   |
| 2006   |                       |      | -1.9  | -1.9    | 0.111 |      |       | 0.111   |

**Tableau 8.** Concentrations métalliques dans les hêtres du site de Montréal. Les analyses ont été réalisées sur la combinaison dans les cernes de mêmes années des trois arbres étudiés.

| Années | [Al]<br>(ppm) | [Ca]<br>(ppm) | [Mn]<br>(ppm) | [Cu]<br>(ppb) | [Zn]<br>(ppb) | [As]<br>(ppb) | [Mo]<br>(ppb) | [Cd]<br>(ppb) | [Sb]<br>(ppb) | [Tl]<br>(ppb) | [Pb]<br>(ppb) |
|--------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 1880   | 4.71          | 917.83        | 36.62         | 1.55          | 39.89         |               |               |               | 18.64         | 2.77          |               |
| 1882   | 1.11          | 388.48        | 18.07         | 0.60          | 5.45          | 2.73          | 49.34         | 24.49         | 16.75         | 0.23          | 25.07         |
| 1884   | 2.31          | 695.90        | 27.50         | 1.22          | 17.94         | 8.41          | 60.64         | 56.81         | 7.91          | 1.02          | 56.15         |
| 1886   | 1.90          | 722.20        | 25.00         | 1.01          | 11.19         | 6.23          | 54.06         | 55.83         | 5.77          | 0.92          | 47.99         |
| 1888   | 1.61          | 559.13        | 21.12         | 0.90          | 12.77         | 5.53          | 50.57         | 51.26         | 6.69          | 0.71          | 38.43         |
| 1890   | 1.74          | 625.80        | 23.17         | 0.88          | 19.05         | 4.74          | 46.92         | 54.80         | 5.14          | 0.77          | 30.40         |
| 1892   | 2.83          | 592.14        | 21.54         | 0.86          | 20.37         | 5.62          |               | 50.39         |               | 0.83          | 44.23         |
| 1894   | 1.67          | 639.74        | 23.89         | 0.95          | 24.13         | 6.43          | 57.92         | 56.93         | 6.13          | 0.82          | 41.59         |
| 1896   | 2.09          | 607.54        | 23.93         | 0.99          | 19.03         | 7.73          | 50.38         | 55.64         | 5.74          | 0.78          | 40.63         |
| 1898   | 2.35          | 594.35        | 22.63         | 0.96          | 18.95         | 5.78          | 51.34         | 54.65         | 5.89          | 0.76          | 50.30         |
| 1900   | 2.16          | 623.51        | 24.79         |               | 27.71         | 7.87          | 18.22         | 60.47         | 1.71          | 0.98          | 62.39         |
| 1902   | 2.06          | 612.61        | 24.45         | 0.97          | 19.99         | 8.69          | 26.88         | 61.56         | 2.51          | 1.03          | 76.84         |
| 1904   | 2.46          | 627.72        | 24.25         | 0.98          | 20.05         | 7.93          | 11.92         | 65.20         | 1.52          | 0.87          | 64.68         |
| 1906   | 2.23          | 606.44        | 23.58         | 0.92          | 18.99         | 7.56          | 20.78         | 64.83         | 1.98          | 1.06          | 78.97         |
| 1908   | 1.98          | 486.96        | 19.13         | 0.80          | 12.57         | 8.00          | 15.14         | 56.72         | 1.58          | 0.81          | 68.52         |
| 1910   | 2.84          | 707.56        | 26.54         | 1.02          | 27.12         | 7.51          |               | 69.40         | 11.17         | 1.09          | 68.25         |
| 1912   | 2.25          | 582.98        | 22.95         | 0.99          | 18.68         | 6.45          | 18.72         | 66.47         | 1.62          | 1.04          | 89.36         |
| 1914   | 3.30          | 642.51        | 25.47         | 1.05          | 21.40         | 7.71          | 17.02         | 73.14         | 1.59          | 1.16          | 92.78         |
| 1916   | 2.88          | 636.15        | 23.25         | 0.88          | 21.36         | 5.88          | 11.35         | 66.87         | 1.04          | 1.24          | 93.81         |
| 1918   | 3.08          | 667.29        | 24.35         | 1.12          | 18.60         | 6.60          | 12.54         | 77.69         | 1.40          | 1.52          | 104.39        |
| 1920   | 2.28          | 571.85        | 21.27         | 0.88          | 18.37         | 5.53          | 10.92         | 72.87         | 1.46          | 1.10          | 87.28         |
| 1922   | 1.68          | 530.57        | 20.51         | 0.86          | 14.77         | 5.59          | 12.07         | 69.72         | 1.25          | 1.36          | 79.47         |
| 1924   | 1.57          | 573.32        | 21.94         | 0.97          | 14.59         | 4.97          | 11.15         | 78.87         | 1.01          | 1.85          | 101.29        |
| 1926   | 1.59          | 531.89        | 20.71         | 0.96          | 15.46         | 5.69          | 25.65         | 72.23         | 2.03          | 1.56          | 96.86         |
| 1928   | 1.50          | 531.29        | 20.59         | 0.85          | 20.30         | 5.47          | 18.52         | 69.77         | 1.84          | 1.58          | 88.16         |
| 1930   | 1.40          | 427.83        | 16.39         | 0.76          | 14.30         | 4.88          | 28.70         | 64.29         | 2.52          | 1.53          | 67.63         |
| 1932   | 1.59          | 471.51        | 17.67         | 0.85          | 16.01         | 5.31          |               | 67.88         | 8.57          | 1.50          | 75.28         |
| 1934   | 1.78          | 465.12        | 17.02         | 0.80          | 17.73         | 4.91          | 11.35         | 73.83         | 1.72          | 1.64          | 113.66        |
| 1936   | 2.16          | 539.81        | 20.45         | 1.03          | 19.43         | 6.29          | 24.08         | 95.23         | 1.70          | 1.56          | 157.69        |
| 1938   | 1.83          | 531.71        | 19.62         | 0.91          | 18.05         | 5.76          | 12.36         | 81.78         | 1.06          | 1.49          | 144.56        |
| 1940   | 2.43          | 521.67        | 19.07         | 0.96          | 20.86         | 5.92          | 19.75         | 85.14         | 1.45          | 3.08          | 171.25        |
| 1942   | 2.06          | 546.30        | 19.84         | 1.10          | 17.66         | 6.34          | 20.10         | 79.73         | 1.71          | 1.72          | 196.11        |
| 1944   | 2.45          | 500.94        | 17.10         | 0.84          | 15.12         | 5.36          | 9.15          | 72.40         | 1.06          | 1.76          | 174.26        |
| 1946   | 1.64          | 555.37        | 18.86         | 0.85          | 17.38         | 6.15          | 11.58         | 92.24         | 1.20          | 2.75          | 215.42        |
| 1948   | 2.09          | 495.42        | 17.75         | 0.91          | 13.66         | 8.20          | 18.85         | 70.61         | 1.56          | 1.84          | 203.23        |
| 1950   | 1.79          | 530.38        | 19.06         | 0.94          | 19.35         | 6.35          | 12.38         | 90.14         | 0.99          | 2.43          | 248.32        |
| 1952   | 1.84          | 514.23        | 18.33         | 0.90          | 17.20         | 5.89          | 9.51          | 75.48         |               | 1.96          | 232.65        |
| 1954   | 1.89          | 495.66        | 18.62         | 0.91          | 13.99         | 5.68          | 11.77         | 60.42         | 1.60          | 1.95          | 244.41        |
| 1956   | 3.58          | 510.41        | 18.83         | 1.07          | 13.10         | 6.78          | 13.95         | 60.56         | 2.14          | 2.16          | 370.44        |
| 1958   | 2.07          | 490.90        | 18.51         | 1.05          | 15.11         | 6.05          | 12.66         | 65.92         | 2.29          | 2.50          | 401.20        |
| 1960   | 2.12          | 453.50        | 17.11         | 1.02          | 12.25         | 7.29          | 11.99         | 62.33         | 1.45          | 2.87          | 427.76        |
| 1962   | 2.29          | 461.43        | 17.72         | 1.03          | 10.40         | 10.72         | 22.93         | 56.44         | 2.30          | 2.97          | 418.04        |
| 1964   | 2.19          | 446.68        | 17.46         | 0.88          | 10.26         | 9.54          | 11.21         | 48.13         | 1.81          | 2.97          | 380.37        |
| 1966   | 2.24          | 491.34        | 18.80         | 0.87          | 10.44         | 9.57          | 12.81         | 45.30         | 7.03          | 3.27          | 425.94        |

| Années | [Al]<br>(ppm) | [Ca]<br>(ppm) | [Mn]<br>(ppm) | [Cu]<br>(ppb) | [Zn]<br>(ppb) | [As]<br>(ppb) | [Mo]<br>(ppb) | [Cd]<br>(ppb) | [Sb]<br>(ppb) | [Tl]<br>(ppb) | [Pb]<br>(ppb) |
|--------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 1968   | 2.62          | 574.12        | 21.72         | 0.94          | 14.09         | 8.85          | 9.32          | 45.33         | 1.51          | 2.85          | 475.97        |
| 1970   | 2.61          | 565.84        | 20.75         | 0.89          | 8.76          | 9.11          | 12.76         | 44.35         | 4.06          | 2.43          | 543.31        |
| 1972   | 2.93          | 604.72        | 20.17         | 0.88          | 7.30          | 9.36          | 10.30         | 44.79         | 1.54          | 3.14          | 594.93        |
| 1974   |               | 606.41        | 21.23         | 0.89          | 8.34          | 8.73          | 13.15         | 43.21         | 2.89          | 3.08          | 545.60        |
| 1976   |               | 590.22        | 19.85         | 0.98          | 8.62          | 8.49          | 13.04         | 42.63         | 1.60          | 3.42          | 581.69        |
| 1978   |               | 568.43        | 19.68         | 0.94          | 6.68          | 9.48          | 19.73         | 36.84         | 2.31          | 3.15          | 451.87        |
| 1980   |               | 590.48        | 19.97         | 0.99          | 7.44          | 10.01         | 26.53         | 37.72         | 2.52          | 4.16          | 401.15        |
| 1982   |               | 542.54        | 17.30         | 0.91          | 10.99         | 6.99          | 7.74          | 35.08         | 1.09          | 3.81          | 386.20        |
| 1984   |               | 469.67        | 15.97         | 0.84          | 8.17          | 5.93          | 7.42          | 29.89         | 1.09          | 3.27          | 379.60        |
| 1986   |               | 507.98        | 16.32         | 0.81          | 8.17          | 7.08          | 9.30          | 29.85         | 1.20          | 5.01          | 410.60        |
| 1988   |               | 570.16        | 16.51         | 0.93          | 7.61          | 8.34          | 13.72         | 32.29         | 2.01          | 5.18          | 341.44        |
| 1990   |               | 496.33        | 15.71         | 0.94          | 6.26          | 7.81          | 9.53          | 31.54         | 1.44          | 3.87          | 349.77        |
| 1992   |               | 555.65        | 17.38         | 1.07          | 8.71          | 7.04          | 17.44         | 30.01         | 2.47          | 4.72          | 364.30        |
| 1994   |               | 594.70        | 17.17         | 1.02          | 9.44          | 7.36          | 30.19         | 26.78         | 2.99          | 5.80          | 325.08        |
| 1996   |               | 535.94        | 17.14         | 1.19          | 9.54          | 6.31          | 13.94         | 25.78         | 1.62          | 4.96          | 284.12        |
| 1998   |               | 556.63        | 16.84         | 1.20          | 10.99         | 7.15          | 25.75         | 24.62         | 2.56          | 4.61          | 264.70        |
| 2000   |               | 530.02        | 17.56         | 1.12          | 9.43          | 4.90          | 28.80         | 21.88         | 1.99          | 3.51          | 204.05        |
| 2002   |               | 529.56        | 17.37         | 1.48          | 14.84         | 10.72         |               | 20.13         |               | 3.98          | 213.43        |
| 2004   |               | 434.80        | 13.19         | 1.13          | 11.50         | 6.22          | 16.35         | 14.37         | 1.22          | 4.25          | 142.12        |
| 2006   |               | 432.57        | 13.85         | 1.47          | 11.45         | 6.40          | 18.52         | 12.42         | 1.13          | 5.87          | 76.87         |

**Tableau 9.** Valeurs isotopiques du plomb et rapports Ca/Mn et Ca/Al dans les hêtres du site de Montréal. Les analyses ont été réalisées sur la combinaison dans les cernes de mêmes années des trois arbres étudiés.

| Années | <sup>204</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb | <sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb | <sup>206</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb | Ca/Mn | Ca/Al | Années | <sup>204</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb | <sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb | <sup>206</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb | Ca/Mn | Ca/Al |
|--------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------|-------|--------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------|-------|
| 1880   | 0.054                                | 2.090                                | 1.177                                | 25.1  | 195   | 1944   | 0.054                                | 2.068                                | 1.178                                | 29.3  | 204   |
| 1882   | 0.053                                | 2.068                                | 1.191                                | 21.5  | 350   | 1946   | 0.055                                | 2.069                                | 1.175                                | 29.4  | 338   |
| 1884   | 0.052                                | 2.077                                | 1.183                                | 25.3  | 301   | 1948   | 0.054                                | 2.080                                | 1.169                                | 27.9  | 237   |
| 1886   | 0.052                                | 2.075                                | 1.191                                | 28.9  | 380   | 1950   | 0.055                                | 2.078                                | 1.172                                | 27.8  | 296   |
| 1888   | 0.051                                | 2.057                                | 1.197                                | 26.5  | 347   | 1952   | 0.055                                | 2.075                                | 1.171                                | 28.0  | 280   |
| 1890   | 0.051                                | 2.064                                | 1.194                                | 27.0  | 359   | 1954   | 0.055                                | 2.072                                | 1.168                                | 26.6  | 263   |
| 1892   | 0.052                                | 2.067                                | 1.191                                | 27.5  | 209   | 1956   | 0.055                                | 2.082                                | 1.168                                | 27.1  | 143   |
| 1894   | 0.052                                | 2.070                                | 1.192                                | 26.8  | 382   | 1958   | 0.055                                | 2.081                                | 1.166                                | 26.5  | 237   |
| 1896   | 0.052                                | 2.075                                | 1.189                                | 25.4  | 291   | 1960   | 0.055                                | 2.079                                | 1.165                                | 26.5  | 214   |
| 1898   | 0.053                                | 2.078                                | 1.184                                | 26.3  | 253   | 1962   | 0.055                                | 2.082                                | 1.165                                | 26.0  | 201   |
| 1900   | 0.053                                | 2.085                                | 1.181                                | 25.2  | 288   | 1964   | 0.055                                | 2.086                                | 1.164                                | 25.6  | 204   |
| 1902   | 0.052                                | 2.082                                | 1.176                                | 25.1  | 297   | 1966   | 0.055                                | 2.085                                | 1.163                                | 26.1  | 219   |
| 1904   | 0.053                                | 2.070                                | 1.188                                | 25.9  | 255   | 1968   | 0.055                                | 2.072                                | 1.170                                | 26.4  | 219   |
| 1906   | 0.052                                | 2.073                                | 1.181                                | 25.7  | 273   | 1970   | 0.055                                | 2.075                                | 1.167                                | 27.3  | 217   |
| 1908   | 0.053                                | 2.070                                | 1.181                                | 25.5  | 246   | 1972   | 0.055                                | 2.076                                | 1.166                                | 30.0  | 206   |
| 1910   | 0.053                                | 2.077                                | 1.184                                | 26.7  | 249   | 1974   | 0.055                                | 2.077                                | 1.168                                | 28.6  |       |
| 1912   | 0.053                                | 2.078                                | 1.177                                | 25.4  | 259   | 1976   | 0.055                                | 2.078                                | 1.167                                | 29.7  | 228   |
| 1914   | 0.053                                | 2.065                                | 1.185                                | 25.2  | 195   | 1978   | 0.055                                | 2.079                                | 1.166                                | 28.9  | 241   |
| 1916   | 0.054                                | 2.077                                | 1.183                                | 27.4  | 221   | 1980   | 0.055                                | 2.087                                | 1.166                                | 29.6  | 228   |
| 1918   | 0.053                                | 2.071                                | 1.184                                | 27.4  | 217   | 1982   | 0.055                                | 2.078                                | 1.166                                | 31.4  | 213   |
| 1920   | 0.054                                | 2.040                                | 1.184                                | 26.9  | 251   | 1984   | 0.055                                | 2.078                                | 1.167                                | 29.4  | 229   |
| 1922   | 0.053                                | 2.060                                | 1.193                                | 25.9  | 317   | 1986   | 0.055                                | 2.083                                | 1.163                                | 31.1  | 199   |
| 1924   | 0.053                                | 2.063                                | 1.188                                | 26.1  | 366   | 1988   | 0.055                                | 2.078                                | 1.168                                | 34.5  | 269   |
| 1926   | 0.053                                | 2.058                                | 1.190                                | 25.7  | 335   | 1990   | 0.055                                | 2.080                                | 1.165                                | 31.6  | 222   |
| 1928   | 0.053                                | 2.061                                | 1.187                                | 25.8  | 354   | 1992   | 0.055                                | 2.071                                | 1.169                                | 32.0  | 226   |
| 1930   | 0.053                                | 2.055                                | 1.192                                | 26.1  | 307   | 1994   | 0.055                                | 2.073                                | 1.168                                | 34.6  | 224   |
| 1932   | 0.053                                | 2.073                                | 1.182                                | 26.7  | 297   | 1996   | 0.055                                | 2.075                                | 1.167                                | 31.3  | 197   |
| 1934   | 0.054                                | 2.070                                | 1.178                                | 27.3  | 262   | 1998   | 0.054                                | 2.073                                | 1.169                                | 33.1  | 178   |
| 1936   | 0.054                                | 2.069                                | 1.180                                | 26.4  | 250   | 2000   | 0.055                                | 2.071                                | 1.169                                | 30.2  | 292   |
| 1938   | 0.054                                | 2.082                                | 1.172                                | 27.1  | 291   | 2002   | 0.054                                | 2.074                                | 1.168                                | 30.5  | 154   |

| Années | $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ | Ca/Mn | Ca/Al | Années | $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ | Ca/Mn | Ca/Al |
|--------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------|-------|--------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------|-------|
| 1940   | 0.054                             | 2.083                             | 1.172                             | 27.4  | 215   | 2004   | 0.054                             | 2.077                             | 1.170                             | 33.0  | 263   |
| 1942   | 0.054                             | 2.069                             | 1.176                             | 27.5  | 265   | 2006   | 0.054                             | 2.086                             | 1.166                             | 31.2  | 267   |

**Tableau 10.** Largeur de cernes et croissance radiale indiquée des hêtres du site de Montréal. La colonne intitulée « moyenne » représente la moyenne des trois arbres ayant servis pour les études dendrogéochimiques et celle intitulée « site » correspond aux données moyennes des 12 arbres ayant servi à l'étude dendrochronologique.

| Années | Largeur de cernes (mm) |      |       |         |      | Croissance radiale indiquée (cm <sup>2</sup> ) |      |       |         |      |
|--------|------------------------|------|-------|---------|------|--|------|-------|---------|------|
|        | AM-4                   | AM-5 | AM-33 | Moyenne | Site | AM-4   | AM-5 | AM-33 | Moyenne | Site |
| 1862   | 0.63                   |      |       | 0.6     | 0.51 |  |      |       |         | 0.13 |
| 1863   | 0.42                   |      |       | 0.4     | 0.62 |  |      |       |         | 0.20 |
| 1864   | 0.32                   |      |       | 0.3     | 0.70 |  |      |       |         | 0.35 |
| 1865   | 0.32                   |      |       | 0.3     | 0.70 |  |      |       |         | 0.42 |
| 1866   | 0.21                   |      |       | 0.2     | 0.53 |  |      |       |         | 0.33 |
| 1867   | 0.32                   |      |       | 0.3     | 0.58 |  |      |       |         | 0.38 |
| 1868   | 0.87                   |      |       | 0.9     | 0.74 |  |      |       |         | 0.38 |
| 1869   | 0.95                   |      |       | 1.0     | 0.82 |  |      |       |         | 0.48 |
| 1870   | 0.40                   |      |       | 0.4     | 0.76 |  |      |       |         | 0.39 |
| 1871   | 1.37                   |      |       | 1.4     | 1.21 |  |      |       |         | 0.62 |
| 1872   | 0.53                   |      | 0.61  | 0.6     | 1.18 | 0.01   |      | 0.01  | 0.0     | 0.77 |
| 1873   | 0.80                   |      | 2.06  | 1.4     | 1.41 | 0.05   |      | 0.21  | 0.1     | 0.89 |
| 1874   | 1.00                   |      | 3.22  | 2.1     | 1.63 | 0.11   |      | 0.87  | 0.5     | 0.92 |
| 1875   | 1.04                   |      | 2.18  | 1.6     | 1.42 | 0.19   |      | 0.96  | 0.6     | 0.99 |
| 1876   | 0.99                   |      | 2.10  | 1.5     | 1.54 | 0.24   |      | 1.20  | 0.7     | 1.19 |
| 1877   | 1.04                   |      | 2.13  | 1.6     | 1.81 | 0.32   |      | 1.50  | 0.9     | 1.65 |
| 1878   | 1.12                   |      | 2.56  | 1.8     | 2.22 | 0.42   |      | 2.19  | 1.3     | 2.56 |
| 1879   | 1.46                   |      | 2.31  | 1.9     | 2.15 | 0.66   |      | 2.32  | 1.5     | 2.68 |
| 1880   | 1.54                   | 2.98 | 2.65  | 2.4     | 2.26 | 0.85   | 0.28 | 3.08  | 1.4     | 2.64 |
| 1881   | 1.80                   | 2.60 | 3.55  | 2.6     | 2.40 | 1.18   | 0.70 | 4.81  | 2.2     | 3.22 |
| 1882   | 1.18                   | 2.78 | 1.91  | 2.0     | 1.87 | 0.88   | 1.22 | 2.91  | 1.7     | 2.51 |
| 1883   | 1.29                   | 2.31 | 2.04  | 1.9     | 1.80 | 1.07   | 1.38 | 3.38  | 1.9     | 2.69 |
| 1884   | 1.27                   | 2.25 | 1.82  | 1.8     | 1.74 | 1.15   | 1.67 | 3.23  | 2.0     | 2.74 |
| 1885   | 1.51                   | 2.29 | 2.58  | 2.1     | 2.08 | 1.50   | 2.02 | 4.94  | 2.8     | 3.70 |
| 1886   | 1.38                   | 2.43 | 2.56  | 2.1     | 2.04 | 1.50   | 2.51 | 5.30  | 3.1     | 3.87 |
| 1887   | 1.37                   | 2.61 | 2.22  | 2.1     | 2.08 | 1.60   | 3.11 | 4.94  | 3.2     | 4.25 |
| 1888   | 1.54                   | 2.31 | 2.43  | 2.1     | 1.96 | 1.95   | 3.11 | 5.76  | 3.6     | 4.20 |
| 1889   | 2.15                   | 2.21 | 2.45  | 2.3     | 2.02 | 2.96   | 3.29 | 6.18  | 4.1     | 4.48 |
| 1890   | 1.89                   | 1.48 | 2.01  | 1.8     | 1.79 | 2.84   | 2.37 | 5.34  | 3.5     | 4.13 |
| 1891   | 1.85                   | 1.97 | 1.82  | 1.9     | 1.82 | 2.99   | 3.37 | 5.06  | 3.8     | 4.47 |
| 1892   | 1.89                   | 1.76 | 1.39  | 1.7     | 1.54 | 3.29   | 3.21 | 4.02  | 3.5     | 3.91 |
| 1893   | 2.15                   | 1.88 | 1.57  | 1.9     | 1.60 | 4.01   | 3.66 | 4.68  | 4.1     | 4.14 |
| 1894   | 2.18                   | 2.15 | 1.88  | 2.1     | 1.67 | 4.36   | 4.45 | 5.81  | 4.9     | 4.56 |
| 1895   | 1.92                   | 2.14 | 2.04  | 2.0     | 1.74 | 4.10   | 4.71 | 6.54  | 5.1     | 4.28 |
| 1896   | 2.26                   | 2.24 | 1.72  | 2.1     | 1.81 | 5.12   | 5.25 | 5.72  | 5.4     | 4.05 |
| 1897   | 1.70                   | 2.05 | 1.08  | 1.6     | 1.61 | 4.06   | 5.07 | 3.69  | 4.3     | 3.69 |
| 1898   | 1.39                   | 2.61 | 0.89  | 1.6     | 1.47 | 3.44   | 6.83 | 3.10  | 4.5     | 3.69 |
| 1899   | 1.36                   | 2.13 | 0.84  | 1.4     | 1.35 | 3.50   | 5.90 | 2.95  | 4.1     | 3.51 |
| 1900   | 1.34                   | 2.02 | 1.16  | 1.5     | 1.50 | 3.56   | 5.85 | 4.16  | 4.5     | 4.01 |
| 1901   | 1.47                   | 2.18 | 1.71  | 1.8     | 1.41 | 4.04   | 6.62 | 6.31  | 5.7     | 3.54 |
| 1902   | 0.93                   | 0.62 | 0.51  | 0.7     | 0.65 | 2.62   | 1.94 | 1.93  | 2.2     | 1.88 |
| 1903   | 1.75                   | 1.47 | 1.79  | 1.7     | 1.49 | 5.07   | 4.69 | 6.86  | 5.5     | 4.26 |

| Années | Largeur de cernes (mm) |      |       |         |      | Croissance radiale indiquée (cm <sup>2</sup> ) |       |       |         |       |
|--------|------------------------|------|-------|---------|------|--|-------|-------|---------|-------|
|        | AM-4                   | AM-5 | AM-33 | Moyenne | Site | AM-4   | AM-5  | AM-33 | Moyenne | Site  |
| 1904   | 1.67                   | 1.71 | 1.88  | 1.8     | 1.48 | 5.03   | 5.63  | 7.43  | 6.0     | 4.36  |
| 1905   | 1.38                   | 1.99 | 1.79  | 1.7     | 1.51 | 4.30   | 6.77  | 7.27  | 6.1     | 4.59  |
| 1906   | 1.66                   | 1.88 | 1.96  | 1.8     | 1.72 | 5.31   | 6.61  | 8.18  | 6.7     | 5.32  |
| 1907   | 1.69                   | 1.61 | 1.85  | 1.7     | 1.63 | 5.58   | 5.84  | 7.93  | 6.4     | 5.24  |
| 1908   | 1.86                   | 1.80 | 1.80  | 1.8     | 1.73 | 6.37   | 6.73  | 7.95  | 7.0     | 5.69  |
| 1909   | 1.76                   | 1.48 | 1.84  | 1.7     | 1.69 | 6.20   | 5.68  | 8.30  | 6.7     | 5.67  |
| 1910   | 2.30                   | 1.74 | 2.08  | 2.0     | 1.92 | 8.43   | 6.88  | 9.68  | 8.3     | 6.54  |
| 1911   | 2.03                   | 1.70 | 1.97  | 1.9     | 1.80 | 7.70   | 6.89  | 9.42  | 8.0     | 6.34  |
| 1912   | 2.33                   | 1.29 | 1.90  | 1.8     | 1.69 | 9.16   | 5.33  | 9.30  | 7.9     | 6.18  |
| 1913   | 1.26                   | 1.59 | 0.50  | 1.1     | 1.24 | 5.08   | 6.73  | 2.51  | 4.8     | 4.68  |
| 1914   | 1.75                   | 1.59 | 1.29  | 1.5     | 1.37 | 7.23   | 6.91  | 6.49  | 6.9     | 5.37  |
| 1915   | 2.21                   | 1.81 | 1.33  | 1.8     | 1.73 | 9.44   | 8.06  | 6.78  | 8.1     | 6.54  |
| 1916   | 2.58                   | 1.85 | 1.82  | 2.1     | 1.75 | 11.40  | 8.42  | 9.49  | 9.8     | 6.87  |
| 1917   | 2.02                   | 1.39 | 1.46  | 1.6     | 1.49 | 9.20   | 6.46  | 7.77  | 7.8     | 6.11  |
| 1918   | 1.86                   | 1.63 | 1.95  | 1.8     | 1.57 | 8.69   | 7.74  | 10.58 | 9.0     | 6.75  |
| 1919   | 1.73                   | 1.31 | 1.94  | 1.7     | 1.41 | 8.28   | 6.33  | 10.75 | 8.5     | 6.20  |
| 1920   | 2.29                   | 1.51 | 2.11  | 2.0     | 1.67 | 11.25  | 7.47  | 11.96 | 10.2    | 7.63  |
| 1921   | 1.97                   | 1.70 | 2.19  | 2.0     | 1.67 | 9.96   | 8.56  | 12.70 | 10.4    | 7.60  |
| 1922   | 2.38                   | 2.10 | 1.66  | 2.0     | 1.83 | 12.34  | 10.81 | 9.83  | 11.0    | 8.40  |
| 1923   | 1.87                   | 1.87 | 1.68  | 1.8     | 1.65 | 9.93   | 9.86  | 10.13 | 10.0    | 7.87  |
| 1924   | 1.91                   | 1.58 | 1.93  | 1.8     | 1.62 | 10.37  | 8.52  | 11.86 | 10.2    | 7.72  |
| 1925   | 2.09                   | 2.06 | 1.36  | 1.8     | 1.74 | 11.62  | 11.36 | 8.51  | 10.5    | 8.53  |
| 1926   | 2.19                   | 1.92 | 1.45  | 1.8     | 1.86 | 12.47  | 10.78 | 9.16  | 10.8    | 9.01  |
| 1927   | 2.29                   | 2.13 | 1.65  | 2.0     | 1.94 | 13.36  | 12.25 | 10.62 | 12.1    | 9.73  |
| 1928   | 2.51                   | 1.98 | 1.68  | 2.1     | 1.99 | 15.04  | 11.66 | 10.96 | 12.6    | 10.26 |
| 1929   | 2.62                   | 2.03 | 1.49  | 2.0     | 2.25 | 16.10  | 12.19 | 9.87  | 12.7    | 10.50 |
| 1930   | 3.28                   | 2.17 | 1.87  | 2.4     | 2.60 | 20.77  | 13.33 | 12.63 | 15.6    | 12.30 |
| 1931   | 3.46                   | 2.20 | 1.95  | 2.5     | 2.65 | 22.68  | 13.83 | 13.37 | 16.6    | 12.56 |
| 1932   | 4.30                   | 2.84 | 2.34  | 3.2     | 2.81 | 29.18  | 18.25 | 16.36 | 21.3    | 14.28 |
| 1933   | 4.65                   | 2.37 | 1.82  | 2.9     | 2.75 | 32.87  | 15.65 | 12.93 | 20.5    | 13.86 |
| 1934   | 2.98                   | 2.66 | 2.16  | 2.6     | 2.43 | 21.81  | 17.96 | 15.63 | 18.5    | 13.17 |
| 1935   | 3.89                   | 3.01 | 2.39  | 3.1     | 2.79 | 29.27  | 20.85 | 17.66 | 22.6    | 15.38 |
| 1936   | 3.04                   | 2.63 | 2.10  | 2.6     | 2.35 | 23.53  | 18.70 | 15.81 | 19.3    | 13.46 |
| 1937   | 2.81                   | 2.32 | 1.91  | 2.3     | 2.25 | 22.27  | 16.83 | 14.60 | 17.9    | 13.26 |
| 1938   | 2.22                   | 2.09 | 1.43  | 1.9     | 2.06 | 17.95  | 15.48 | 11.12 | 14.9    | 11.95 |
| 1939   | 2.74                   | 2.76 | 1.07  | 2.2     | 2.20 | 22.60  | 20.88 | 8.37  | 17.3    | 13.77 |
| 1940   | 2.91                   | 3.28 | 1.47  | 2.6     | 2.27 | 24.50  | 25.39 | 11.67 | 20.5    | 14.51 |
| 1941   | 2.21                   | 2.83 | 1.40  | 2.1     | 2.27 | 18.97  | 22.47 | 11.24 | 17.6    | 14.50 |
| 1942   | 2.97                   | 3.31 | 1.47  | 2.6     | 2.62 | 25.98  | 26.97 | 11.95 | 21.6    | 16.99 |
| 1943   | 3.18                   | 3.09 | 1.96  | 2.7     | 2.56 | 28.41  | 25.74 | 16.11 | 23.4    | 17.32 |
| 1944   | 2.63                   | 2.98 | 1.37  | 2.3     | 2.41 | 24.03  | 25.41 | 11.39 | 20.3    | 16.29 |
| 1945   | 2.32                   | 1.96 | 1.06  | 1.8     | 2.14 | 21.56  | 17.02 | 8.92  | 15.8    | 14.57 |
| 1946   | 2.29                   | 1.53 | 1.58  | 1.8     | 2.10 | 21.60  | 13.43 | 13.40 | 16.1    | 14.27 |
| 1947   | 2.45                   | 2.25 | 1.64  | 2.1     | 2.30 | 23.41  | 20.05 | 14.08 | 19.2    | 16.35 |
| 1948   | 2.15                   | 2.58 | 1.47  | 2.1     | 2.24 | 20.93  | 23.41 | 12.78 | 19.0    | 16.49 |
| 1949   | 2.45                   | 2.72 | 2.11  | 2.4     | 2.33 | 24.13  | 25.08 | 18.55 | 22.6    | 17.71 |
| 1950   | 3.16                   | 2.84 | 1.88  | 2.6     | 2.36 | 31.71  | 26.74 | 16.72 | 25.1    | 18.54 |
| 1951   | 3.57                   | 3.16 | 1.92  | 2.9     | 2.51 | 36.57  | 30.35 | 17.37 | 28.1    | 19.99 |
| 1952   | 4.61                   | 3.17 | 2.06  | 3.3     | 2.65 | 48.43  | 31.07 | 18.82 | 32.8    | 21.68 |
| 1953   | 3.77                   | 2.86 | 1.94  | 2.9     | 2.47 | 40.61  | 28.57 | 18.02 | 29.1    | 20.10 |
| 1954   | 3.89                   | 3.08 | 2.39  | 3.1     | 2.71 | 42.78  | 31.32 | 22.49 | 32.2    | 22.34 |
| 1955   | 3.40                   | 2.77 | 2.42  | 2.9     | 2.48 | 38.18  | 28.63 | 23.18 | 30.0    | 20.71 |
| 1956   | 3.61                   | 2.53 | 1.41  | 2.5     | 2.18 | 41.31  | 26.61 | 13.64 | 27.2    | 18.74 |
| 1957   | 3.15                   | 2.40 | 2.08  | 2.5     | 2.12 | 36.76  | 25.65 | 20.36 | 27.6    | 18.72 |

| Années | Largeur de cernes (mm) |      |       |         |      | Croissance radiale indicée (cm <sup>2</sup> ) |       |       |         |       |
|--------|------------------------|------|-------|---------|------|---|-------|-------|---------|-------|
|        | AM-4                   | AM-5 | AM-33 | Moyenne | Site | AM-4  | AM-5  | AM-33 | Moyenne | Site  |
| 1958   | 3.51                   | 2.48 | 2.28  | 2.8     | 2.39 | 41.66   | 26.90 | 22.69 | 30.4    | 21.13 |
| 1959   | 2.87                   | 2.41 | 2.15  | 2.5     | 2.27 | 34.69   | 26.42 | 21.70 | 27.6    | 19.74 |
| 1960   | 2.98                   | 2.62 | 1.66  | 2.4     | 2.28 | 36.59   | 29.16 | 16.90 | 27.5    | 20.23 |
| 1961   | 2.78                   | 2.53 | 1.31  | 2.2     | 2.10 | 34.63   | 28.58 | 13.48 | 25.6    | 18.53 |
| 1962   | 2.50                   | 2.44 | 1.21  | 2.0     | 2.23 | 31.49   | 27.90 | 12.49 | 24.0    | 19.74 |
| 1963   | 2.19                   | 2.28 | 1.51  | 2.0     | 2.15 | 27.89   | 26.49 | 15.82 | 23.4    | 19.60 |
| 1964   | 2.54                   | 2.75 | 2.08  | 2.5     | 2.38 | 32.81   | 32.33 | 22.02 | 29.1    | 22.47 |
| 1965   | 2.26                   | 2.37 | 1.87  | 2.2     | 2.16 | 29.49   | 28.26 | 19.99 | 25.9    | 20.31 |
| 1966   | 1.80                   | 2.56 | 1.33  | 1.9     | 1.87 | 23.67   | 30.89 | 14.40 | 23.0    | 17.91 |
| 1967   | 1.93                   | 2.59 | 1.30  | 1.9     | 1.97 | 25.67   | 31.75 | 14.18 | 23.9    | 19.19 |
| 1968   | 2.05                   | 3.13 | 1.31  | 2.2     | 2.21 | 27.57   | 38.88 | 14.36 | 26.9    | 21.85 |
| 1969   | 2.16                   | 2.92 | 1.43  | 2.2     | 2.29 | 29.26   | 36.86 | 15.74 | 27.3    | 22.80 |
| 1970   | 1.68                   | 2.28 | 1.28  | 1.7     | 2.10 | 22.96   | 29.13 | 14.24 | 22.1    | 21.03 |
| 1971   | 1.59                   | 2.01 | 1.62  | 1.7     | 2.07 | 21.98   | 25.92 | 18.13 | 22.0    | 21.00 |
| 1972   | 1.77                   | 1.78 | 2.20  | 1.9     | 2.12 | 24.51   | 23.23 | 24.91 | 24.2    | 21.78 |
| 1973   | 1.75                   | 1.51 | 2.77  | 2.0     | 2.06 | 24.43   | 19.86 | 31.87 | 25.4    | 21.46 |
| 1974   | 1.50                   | 1.81 | 2.97  | 2.1     | 2.29 | 21.17   | 23.92 | 34.72 | 26.6    | 24.20 |
| 1975   | 1.57                   | 2.01 | 3.04  | 2.2     | 2.51 | 22.23   | 26.88 | 36.07 | 28.4    | 26.75 |
| 1976   | 1.01                   | 1.42 | 1.94  | 1.5     | 1.96 | 14.37   | 19.08 | 23.26 | 18.9    | 21.17 |
| 1977   | 1.54                   | 1.56 | 2.04  | 1.7     | 2.12 | 22.10   | 21.09 | 24.72 | 22.6    | 23.36 |
| 1978   | 1.47                   | 2.03 | 1.85  | 1.8     | 2.02 | 21.24   | 27.73 | 22.68 | 23.9    | 22.88 |
| 1979   | 2.05                   | 2.34 | 1.83  | 2.1     | 2.26 | 29.87   | 32.33 | 22.67 | 28.3    | 26.03 |
| 1980   | 2.15                   | 2.08 | 1.65  | 2.0     | 2.34 | 31.62   | 28.93 | 20.55 | 27.0    | 27.28 |
| 1981   | 1.39                   | 1.63 | 1.43  | 1.5     | 1.95 | 20.57   | 22.98 | 17.94 | 20.5    | 22.91 |
| 1982   | 1.21                   | 1.95 | 1.41  | 1.5     | 2.17 | 18.06   | 27.61 | 17.88 | 21.2    | 25.55 |
| 1983   | 1.13                   | 1.86 | 1.65  | 1.5     | 1.81 | 16.87   | 26.64 | 21.12 | 21.5    | 21.64 |
| 1984   | 0.39                   | 1.57 | 0.77  | 0.9     | 1.34 | 5.85  | 22.65 | 9.93  | 12.8    | 15.97 |
| 1985   | 0.94                   | 2.16 | 1.35  | 1.5     | 1.85 | 14.13   | 31.35 | 17.48 | 21.0    | 22.49 |
| 1986   | 1.40                   | 2.05 | 1.80  | 1.7     | 2.00 | 21.20   | 30.05 | 23.36 | 24.9    | 24.49 |
| 1987   | 1.33                   | 2.32 | 2.16  | 1.9     | 2.09 | 20.18   | 34.33 | 28.38 | 27.6    | 25.91 |
| 1988   | 1.38                   | 1.94 | 1.61  | 1.6     | 2.10 | 21.13   | 28.97 | 21.40 | 23.8    | 26.27 |
| 1989   | 1.40                   | 1.90 | 1.57  | 1.6     | 2.12 | 21.47   | 28.51 | 20.99 | 23.7    | 26.79 |
| 1990   | 0.96                   | 1.42 | 1.11  | 1.2     | 1.83 | 14.79   | 21.46 | 14.91 | 17.1    | 23.26 |
| 1991   | 1.37                   | 1.56 | 2.51  | 1.8     | 2.15 | 21.30   | 23.81 | 34.00 | 26.4    | 27.79 |
| 1992   | 1.13                   | 1.34 | 2.17  | 1.5     | 1.94 | 17.61   | 20.59 | 29.78 | 22.7    | 25.30 |
| 1993   | 1.12                   | 1.33 | 2.28  | 1.6     | 1.87 | 17.55   | 20.50 | 31.55 | 23.2    | 24.60 |
| 1994   | 1.39                   | 1.45 | 1.65  | 1.5     | 1.92 | 21.92   | 22.40 | 23.06 | 22.5    | 25.72 |
| 1995   | 1.28                   | 1.78 | 1.42  | 1.5     | 1.74 | 20.30   | 27.77 | 19.93 | 22.7    | 23.57 |
| 1996   | 0.98                   | 1.47 | 0.89  | 1.1     | 1.45 | 15.65   | 23.10 | 12.62 | 17.1    | 30.33 |
| 1997   | 1.13                   | 1.43 | 1.56  | 1.4     | 1.60 | 18.07   | 22.53 | 22.21 | 20.9    | 21.95 |
| 1998   | 1.22                   | 1.37 | 1.05  | 1.2     | 1.42 | 19.63   | 21.74 | 14.94 | 18.8    | 19.72 |
| 1999   | 1.74                   | 1.38 | 1.61  | 1.6     | 1.57 | 28.03   | 22.04 | 23.08 | 24.4    | 22.02 |
| 2000   | 1.24                   | 1.86 | 1.21  | 1.4     | 1.60 | 20.06   | 29.82 | 17.52 | 22.5    | 22.56 |
| 2001   | 1.50                   | 2.04 | 1.86  | 1.8     | 1.70 | 24.54   | 32.99 | 27.07 | 28.2    | 24.33 |
| 2002   | 1.51                   | 1.51 | 1.50  | 1.5     | 1.47 | 24.80   | 24.68 | 21.96 | 23.8    | 21.17 |
| 2003   | 1.52                   | 1.39 | 1.49  | 1.5     | 1.31 | 25.09   | 22.80 | 22.01 | 23.3    | 19.09 |
| 2004   | 2.33                   | 1.60 | 1.83  | 1.9     | 1.92 | 38.76   | 26.30 | 27.21 | 30.8    | 30.76 |
| 2005   | 2.86                   | 1.46 | 1.34  | 1.9     | 1.89 | 48.04   | 24.26 | 20.05 | 30.8    | 30.79 |
| 2006   | 4.72                   | 1.16 | 1.11  | 2.3     | 2.33 | 80.41   | 19.38 | 16.70 | 38.8    | 38.83 |
| 2007   | 6.18                   | 1.63 | 1.80  | 3.2     | 3.20 | 107.40  | 27.27 | 27.24 | 54.0    | 53.97 |

### 2.3. Résultats obtenus sur les pins du site de Montréal

Tableau 11. Valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  dans les pins du site de Montréal.

| Années | $\delta^{13}\text{C}$ |       |       |         | $\delta^{18}\text{O}$ |       |       |         |
|--------|-----------------------|-------|-------|---------|-----------------------|-------|-------|---------|
|        | AM-10                 | AM-16 | AM-41 | Moyenne | AM-10                 | AM-16 | AM-41 | Moyenne |
| 1880   | -15.7                 |       | -17.3 | -16.5   | 27.3                  |       | 26.7  | 27.0    |
| 1882   | -16.6                 |       | -17.2 | -16.9   | 27.4                  |       | 26.0  | 26.7    |
| 1884   | -17.5                 |       | -17.5 | -17.5   | 26.9                  |       | 26.4  | 26.7    |
| 1886   | -16.6                 |       | -17.4 | -17.0   | 27.4                  |       | 26.1  | 26.7    |
| 1888   | -16.5                 |       | -17.4 | -17.0   | 26.5                  |       | 26.1  | 26.3    |
| 1890   | -17.5                 |       | -17.4 | -17.4   | 27.4                  |       | 27.1  | 27.3    |
| 1892   | -16.9                 |       | -17.1 | -17.0   | 27.4                  |       | 26.7  | 27.0    |
| 1894   | -16.2                 |       | -17.1 | -16.7   | 28.1                  |       | 27.2  | 27.6    |
| 1896   | -16.7                 |       | -17.1 | -16.9   | 28.0                  |       | 27.3  | 27.7    |
| 1898   | -16.7                 | -18.9 | -16.8 | -17.4   | 29.0                  | 26.5  | 27.3  | 27.6    |
| 1900   | -16.8                 | -19.8 | -17.6 | -18.1   | 28.0                  | 25.5  | 26.2  | 26.6    |
| 1902   | -17.0                 | -18.4 | -17.0 | -17.5   | 28.4                  | 26.2  | 27.7  | 27.4    |
| 1904   | -16.8                 | -18.4 | -17.0 | -17.4   | 28.6                  | 25.6  | 26.7  | 27.0    |
| 1906   | -16.0                 | -18.4 | -17.1 | -17.2   | 28.3                  | 25.8  | 26.6  | 26.9    |
| 1908   | -16.3                 | -18.7 | -17.3 | -17.4   | 28.0                  | 25.9  | 25.6  | 26.5    |
| 1910   | -16.0                 | -17.9 | -16.9 | -17.0   | 28.7                  | 26.7  | 26.7  | 27.4    |
| 1912   | -16.5                 | -18.2 | -17.0 | -17.2   | 29.2                  | 26.8  | 27.2  | 27.7    |
| 1914   | -15.5                 | -17.4 | -16.8 | -16.6   | 28.5                  | 27.8  | 27.3  | 27.9    |
| 1916   | -17.0                 | -18.2 | -17.2 | -17.5   | 28.2                  | 25.9  | 27.2  | 27.1    |
| 1918   | -16.6                 | -19.1 | -17.6 | -17.8   | 28.0                  | 25.3  | 26.7  | 26.7    |
| 1920   | -16.6                 | -19.4 | -17.5 | -17.8   | 29.0                  | 25.1  | 27.1  | 27.1    |
| 1922   | -16.6                 | -18.8 | -17.3 | -17.6   | 28.1                  | 25.1  | 27.3  | 26.9    |
| 1924   | -16.4                 | -18.6 | -17.3 | -17.4   | 27.3                  | 24.6  | 26.8  | 26.2    |
| 1926   | -17.1                 | -18.3 | -16.9 | -17.5   | 27.1                  | 25.6  | 26.7  | 26.5    |
| 1928   | -16.2                 | -18.3 | -17.5 | -17.3   | 28.4                  | 26.8  | 27.2  | 27.5    |
| 1930   | -16.4                 | -17.9 | -17.5 | -17.3   | 27.8                  | 25.8  | 26.8  | 26.8    |
| 1932   | -16.6                 | -18.3 | -17.4 | -17.4   | 28.7                  | 26.9  | 27.5  | 27.7    |
| 1934   | -16.2                 | -17.9 | -17.2 | -17.1   | 28.5                  | 27.1  | 27.1  | 27.6    |
| 1936   | -16.6                 | -17.7 | -16.9 | -17.1   | 27.1                  | 26.5  | 27.0  | 26.9    |
| 1938   | -15.8                 | -17.2 | -16.8 | -16.6   | 27.5                  | 27.5  | 26.5  | 27.1    |
| 1940   | -15.5                 | -16.7 | -17.5 | -16.6   | 28.0                  | 27.5  | 26.2  | 27.2    |
| 1942   | -15.7                 | -16.9 | -16.8 | -16.5   | 26.6                  | 26.6  | 26.5  | 26.6    |
| 1944   | -15.8                 | -16.8 | -16.8 | -16.5   | 27.7                  | 27.1  | 26.3  | 27.0    |
| 1946   | -15.8                 | -17.0 | -16.4 | -16.4   | 27.1                  | 26.5  | 25.8  | 26.5    |
| 1948   | -16.1                 | -16.9 | -16.9 | -16.6   | 27.7                  | 26.6  | 25.9  | 26.7    |
| 1950   | -18.4                 | -18.3 | -16.6 | -17.8   | 27.8                  | 27.0  | 26.3  | 27.0    |
| 1952   | -16.3                 | -17.2 | -16.6 | -16.7   | 26.9                  | 27.3  | 26.6  | 26.9    |
| 1954   | -16.6                 | -17.3 | -16.5 | -16.8   | 26.5                  | 25.7  | 26.2  | 26.1    |
| 1956   | -16.2                 | -16.9 | -16.8 | -16.7   | 28.0                  | 27.1  | 26.7  | 27.2    |
| 1958   | -15.5                 | -16.5 | -16.5 | -16.2   | 26.8                  | 26.5  | 26.4  | 26.6    |
| 1960   | -16.4                 | -16.3 | -16.2 | -16.3   | 27.2                  | 25.8  | 26.3  | 26.4    |
| 1962   | -15.3                 | -16.9 | -16.5 | -16.2   | 26.9                  | 26.0  | 25.3  | 26.1    |
| 1964   | -15.3                 | -16.7 | -16.4 | -16.1   | 27.7                  | 27.0  | 26.2  | 27.0    |
| 1966   | -15.3                 | -16.5 | -16.2 | -16.0   | 27.0                  | 26.2  | 26.3  | 26.5    |
| 1968   | -15.7                 | -16.3 | -16.2 | -16.1   | 26.6                  | 25.9  | 25.5  | 26.0    |
| 1970   | -14.0                 | -15.8 | -15.5 | -15.1   | 26.4                  | 26.2  | 25.4  | 26.0    |
| 1972   | -16.0                 | -15.9 | -16.8 | -16.2   | 26.1                  | 25.8  | 25.5  | 25.8    |
| 1974   | -15.9                 | -16.1 | -17.1 | -16.4   | 26.7                  | 26.0  | 26.1  | 26.3    |



| Années | $\delta^{13}\text{C}$ |       |       |         | $\delta^{18}\text{O}$ |       |       |         |
|--------|-----------------------|-------|-------|---------|-----------------------|-------|-------|---------|
|        | AM-10                 | AM-16 | AM-41 | Moyenne | AM-10                 | AM-16 | AM-41 | Moyenne |
| 1976   | -15.3                 | -16.4 | -16.8 | -16.1   | 26.4                  | 26.2  | 25.8  | 26.2    |
| 1978   | -15.8                 | -16.6 | -16.1 | -16.2   | 26.8                  | 26.0  | 26.3  | 26.4    |
| 1980   | -15.3                 | -16.2 | -16.3 | -16.0   | 26.8                  | 26.7  | 26.9  | 26.8    |
| 1982   | -15.3                 | -15.7 | -16.3 | -15.8   | 27.5                  | 26.2  | 26.7  | 26.8    |
| 1984   | -16.4                 | -16.0 | -16.2 | -16.2   | 27.6                  | 26.3  | 27.3  | 27.1    |
| 1986   | -15.9                 | -15.7 | -17.0 | -16.2   | 26.9                  | 26.8  | 27.6  | 27.1    |
| 1988   | -15.6                 | -15.6 | -16.7 | -16.0   | 26.9                  | 26.7  | 27.1  | 26.9    |
| 1990   | -16.6                 | -15.9 | -16.6 | -16.4   | 26.6                  | 26.9  | 26.4  | 26.6    |
| 1992   | -15.9                 | -16.0 | -16.9 | -16.3   | 25.6                  | 25.7  | 26.7  | 26.0    |
| 1994   | -15.5                 | -15.9 | -16.5 | -16.0   | 27.1                  | 27.3  | 27.2  | 27.2    |
| 1996   | -16.4                 | -16.0 | -16.8 | -16.4   | 26.6                  | 25.9  | 26.4  | 26.3    |
| 1998   | -15.7                 | -15.9 | -16.6 | -16.1   | 26.8                  | 26.2  | 26.8  | 26.6    |
| 2000   | -14.8                 | -15.9 | -15.8 | -15.5   | 26.6                  | 26.1  | 26.2  | 26.3    |
| 2002   | -15.0                 | -14.3 | -15.9 | -15.1   | 27.1                  | 26.0  | 27.1  | 26.7    |
| 2004   | -16.0                 | -16.5 | -16.7 | -16.4   |                       |       |       |         |
| 2006   | -15.5                 | -16.0 | -16.3 | -15.9   |                       |       |       |         |

Tableau 12. Valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  et concentrations en azote dans les pins du site de Montréal.

| Années | $\delta^{15}\text{N}$ |       |       |         | [N]   |       |       |         |
|--------|-----------------------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|---------|
|        | AM-10                 | AM-16 | AM-41 | Moyenne | AM-10 | AM-16 | AM-41 | Moyenne |
| 1880   | -0.1                  |       | 0.9   | 0.4     | 0.067 |       | 0.054 | 0.061   |
| 1882   | -0.3                  |       | -0.5  | -0.4    | 0.056 |       | 0.050 | 0.053   |
| 1884   | -1.1                  |       | -0.4  | -0.8    | 0.047 |       | 0.049 | 0.048   |
| 1886   | -1.5                  |       | -0.2  | -0.8    | 0.056 |       | 0.054 | 0.055   |
| 1888   | -1.6                  |       | -0.2  | -0.9    | 0.051 |       | 0.051 | 0.051   |
| 1890   | -0.8                  |       | 1.1   | 0.2     | 0.050 |       | 0.052 | 0.051   |
| 1892   | -1.5                  |       | 0.2   | -0.7    | 0.050 |       | 0.051 | 0.051   |
| 1894   | -0.4                  |       | -0.2  | -0.3    | 0.041 |       | 0.047 | 0.044   |
| 1896   | -0.4                  |       | -0.2  | -0.3    | 0.041 |       | 0.049 | 0.045   |
| 1898   | -1.6                  | -1.6  | -0.4  | -1.2    | 0.043 | 0.065 | 0.050 | 0.053   |
| 1900   | -0.6                  | -1.5  | 1.7   | -0.2    | 0.048 | 0.060 | 0.047 | 0.051   |
| 1902   | -0.5                  | -1.0  | -0.3  | -0.6    | 0.044 | 0.099 | 0.046 | 0.063   |
| 1904   | 0.1                   | -1.1  | -0.6  | -0.5    | 0.045 | 0.089 | 0.070 | 0.068   |
| 1906   | -1.3                  | -0.9  | -0.2  | -0.8    | 0.050 | 0.088 | 0.051 | 0.063   |
| 1908   | -0.6                  | -0.7  | -0.1  | -0.4    | 0.043 | 0.090 | 0.046 | 0.059   |
| 1910   | -0.5                  | -0.8  | 0.3   | -0.3    | 0.042 | 0.083 | 0.054 | 0.060   |
| 1912   | -0.3                  | -1.3  | -1.5  | -1.0    | 0.047 | 0.082 | 0.051 | 0.060   |
| 1914   | 0.3                   | -0.8  | -1.0  | -0.5    | 0.046 | 0.094 | 0.048 | 0.063   |
| 1916   | 0.1                   | -1.2  | -0.3  | -0.5    | 0.044 | 0.084 | 0.048 | 0.059   |
| 1918   | -0.3                  | -1.3  | -0.9  | -0.8    | 0.046 | 0.084 | 0.045 | 0.058   |
| 1920   | 0.0                   | -1.1  | -0.6  | -0.6    | 0.031 | 0.056 | 0.044 | 0.044   |
| 1922   | -0.2                  | -0.2  | -0.7  | -0.4    | 0.047 | 0.066 | 0.050 | 0.054   |
| 1924   | -0.9                  | -1.1  | -0.3  | -0.8    | 0.047 | 0.056 | 0.047 | 0.050   |
| 1926   | -0.8                  | -0.2  | -0.8  | -0.6    | 0.048 | 0.087 | 0.048 | 0.061   |
| 1928   | -0.2                  | -1.7  | 0.3   | -0.5    | 0.049 | 0.080 | 0.054 | 0.061   |
| 1930   | 0.1                   | -1.9  | 0.0   | -0.6    | 0.049 | 0.079 | 0.045 | 0.058   |
| 1932   | -0.1                  | -1.1  | -0.7  | -0.6    | 0.050 | 0.091 | 0.047 | 0.063   |
| 1934   | 0.9                   | -1.3  | -1.1  | -0.5    | 0.048 | 0.053 | 0.053 | 0.051   |
| 1936   | 0.6                   | -1.1  | -1.2  | -0.6    | 0.045 | 0.076 | 0.052 | 0.058   |
| 1938   | 0.2                   | -1.4  | -1.2  | -0.8    | 0.051 | 0.085 | 0.051 | 0.062   |

| Années | $\delta^{15}\text{N}$ |       |       |         | [N]   |       |       |         |
|--------|-----------------------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|---------|
|        | AM-10                 | AM-16 | AM-41 | Moyenne | AM-10 | AM-16 | AM-41 | Moyenne |
| 1940   | -0.5                  | -1.1  | -1.9  | -1.1    | 0.049 | 0.075 | 0.052 | 0.059   |
| 1942   | -0.7                  | -1.8  | 1.7   | -0.3    | 0.047 | 0.074 | 0.055 | 0.059   |
| 1944   | -1.0                  | -0.7  | -1.6  | -1.1    | 0.044 | 0.095 | 0.054 | 0.064   |
| 1946   | -1.0                  | -1.2  | -1.2  | -1.1    | 0.051 | 0.076 | 0.056 | 0.061   |
| 1948   | -1.0                  | 0.9   | 0.1   | 0.0     | 0.046 | 0.076 | 0.056 | 0.059   |
| 1950   | 0.1                   | -1.4  | -1.4  | -0.9    | 0.048 | 0.086 | 0.053 | 0.062   |
| 1952   | -0.8                  | -1.1  | -1.2  | -1.1    | 0.049 | 0.075 | 0.057 | 0.060   |
| 1954   | -0.7                  | -1.4  | -1.8  | -1.3    | 0.048 | 0.076 | 0.053 | 0.059   |
| 1956   | -0.8                  | -0.6  | -1.5  | -1.0    | 0.048 | 0.094 | 0.057 | 0.067   |
| 1958   | -0.9                  | -2.2  | -0.8  | -1.3    | 0.051 | 0.068 | 0.055 | 0.058   |
| 1960   | -0.1                  | -1.9  | -1.3  | -1.1    | 0.051 | 0.071 | 0.058 | 0.060   |
| 1962   | -0.5                  | -1.5  | -0.8  | -1.0    | 0.048 | 0.083 | 0.060 | 0.064   |
| 1964   | 1.3                   | -1.8  | -1.3  | -0.6    | 0.052 | 0.075 | 0.058 | 0.062   |
| 1966   | 0.0                   | -2.7  | -0.9  | -1.2    | 0.049 | 0.072 | 0.066 | 0.062   |
| 1968   | -1.4                  | -2.2  | -0.9  | -1.5    | 0.058 | 0.092 | 0.062 | 0.071   |
| 1970   | -1.1                  | -2.6  | -1.3  | -1.7    | 0.070 | 0.074 | 0.065 | 0.070   |
| 1972   | -1.2                  | -2.3  | -0.9  | -1.4    | 0.069 | 0.074 | 0.077 | 0.073   |
| 1974   | -1.1                  | -2.3  | -1.1  | -1.5    | 0.070 | 0.093 | 0.078 | 0.080   |
| 1976   | -0.9                  | -1.8  | -1.4  | -1.4    | 0.071 | 0.076 | 0.070 | 0.072   |
| 1978   | -1.4                  | -2.4  | -1.4  | -1.7    | 0.069 | 0.072 | 0.072 | 0.071   |
| 1980   | -1.4                  | -2.1  | -1.3  | -1.6    | 0.072 | 0.086 | 0.070 | 0.076   |
| 1982   | -1.4                  | -3.2  | -1.2  | -2.0    | 0.068 | 0.071 | 0.065 | 0.068   |
| 1984   | -1.8                  | -1.6  | -1.5  | -1.6    | 0.079 | 0.079 | 0.068 | 0.075   |
| 1986   | -1.0                  | -1.1  | -1.3  | -1.2    | 0.068 | 0.102 | 0.064 | 0.078   |
| 1988   | -1.7                  | -4.0  | -1.0  | -2.2    | 0.074 | 0.081 | 0.071 | 0.075   |
| 1990   | -1.3                  | -2.3  | -1.1  | -1.6    | 0.087 | 0.085 | 0.084 | 0.085   |
| 1992   | -1.5                  | -2.3  | -0.9  | -1.6    | 0.090 | 0.099 | 0.105 | 0.098   |
| 1994   | -1.5                  | -2.0  | -0.7  | -1.4    | 0.084 | 0.085 | 0.087 | 0.085   |
| 1996   | -2.2                  | -2.1  | -1.0  | -1.8    | 0.081 | 0.090 | 0.091 | 0.087   |
| 1998   | -1.9                  | -2.2  | -0.2  | -1.4    | 0.064 | 0.108 | 0.113 | 0.095   |
| 2000   | -1.8                  | -2.4  | 0.1   | -1.4    | 0.075 | 0.094 | 0.140 | 0.103   |
| 2002   | -1.2                  | -1.9  | -0.9  | -1.3    | 0.069 | 0.129 | 0.105 | 0.101   |
| 2004   |                       | -2.2  |       | -2.2    |       |       | 0.102 | 0.102   |
| 2006   |                       | -2.4  |       | -2.4    |       |       | 0.066 | 0.066   |

**Tableau 13.** Concentrations métalliques dans les pins du site de Montréal. Les analyses ont été réalisées sur la combinaison dans les cernes de mêmes années des trois arbres étudiés.

| Années | [Al]  | [Ca]   | [Mn]  | [Cu]  | [Zn]  | [As]  | [Mo]  | [Cd]  | [Sb]  | [Ti]  | [Pb]   |
|--------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
|        | (ppm) | (ppm)  | (ppm) | (ppb) | (ppb) | (ppb) | (ppb) | (ppb) | (ppb) | (ppb) | (ppb)  |
| 1880   | 3.54  | 267.24 | 5.78  | 0.48  | 3.69  | 5.63  | 27.06 | 40.59 | 2.86  | 1.73  | 26.06  |
| 1882   | 4.02  | 260.35 | 5.84  | 0.47  | 4.37  | 5.24  | 20.86 | 39.28 | 2.95  | 1.75  | 42.68  |
| 1884   | 4.14  | 260.48 | 6.93  | 0.59  | 4.82  | 6.66  | 25.61 | 38.24 | 3.29  | 2.46  | 48.80  |
| 1886   | 5.80  | 313.73 | 8.75  | 0.73  | 6.68  | 17.82 | 38.93 | 47.98 | 4.60  | 2.88  | 76.30  |
| 1888   | 5.25  | 238.18 | 6.67  | 0.71  | 6.04  | 9.67  | 50.73 | 37.71 | 4.61  | 2.01  | 75.14  |
| 1890   | 3.80  | 230.01 | 6.11  | 0.48  | 4.99  | 4.45  | 18.95 | 32.55 | 2.20  | 1.94  | 56.16  |
| 1892   | 5.08  | 250.38 | 7.93  | 0.80  | 6.09  | 26.81 | 78.14 | 42.22 | 8.76  | 2.26  | 127.13 |
| 1894   | 3.74  | 237.54 | 7.32  | 0.47  | 4.54  | 8.59  | 36.63 | 37.00 | 4.29  | 2.05  | 55.68  |
| 1896   | 3.70  | 245.26 | 6.52  | 0.43  | 3.89  | 5.59  | 17.65 | 39.52 | 2.33  | 1.92  | 51.47  |
| 1898   | 3.30  | 223.37 | 6.09  | 0.35  | 4.23  | 6.27  | 13.53 | 38.99 | 2.54  | 2.02  | 63.41  |
| 1900   | 3.79  | 311.95 | 7.81  | 0.50  | 5.36  | 4.43  | 15.58 | 56.88 | 2.98  | 2.44  | 63.25  |

| Années | [Al]<br>(ppm) | [Ca]<br>(ppm) | [Mn]<br>(ppm) | [Cu]<br>(ppb) | [Zn]<br>(ppb) | [As]<br>(ppb) | [Mo]<br>(ppb) | [Cd]<br>(ppb) | [Sb]<br>(ppb) | [Tl]<br>(ppb) | [Pb]<br>(ppb) |
|--------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 1902   | 3.64          | 251.14        | 9.18          | 0.51          | 5.77          | 13.71         | 93.32         | 42.99         | 6.16          | 2.04          | 71.45         |
| 1904   | 3.72          | 261.13        | 8.36          | 0.54          | 4.85          | 14.94         |               | 53.22         | 24.52         | 2.06          | 76.22         |
| 1906   | 4.08          | 264.79        | 6.90          | 0.39          | 5.18          | 4.28          | 9.24          | 51.37         | 2.74          | 2.14          | 58.01         |
| 1908   | 4.29          | 283.73        | 7.32          | 0.51          | 5.85          | 11.86         | 38.41         | 61.78         | 3.89          | 1.91          | 77.00         |
| 1910   | 4.03          | 273.55        | 6.52          | 0.44          | 5.25          | 4.39          | 12.74         | 59.13         | 3.15          | 1.84          | 84.96         |
| 1912   | 4.28          | 262.91        | 6.08          | 0.48          | 5.21          | 4.77          | 15.47         | 58.53         | 7.16          | 1.64          | 88.89         |
| 1914   | 2.56          | 241.58        | 6.61          | 0.38          | 4.47          | 5.54          | 22.63         | 49.54         | 2.90          | 1.65          | 54.62         |
| 1916   | 3.33          | 274.02        | 6.45          | 0.44          | 5.07          | 4.20          | 13.86         | 66.41         | 258.1         | 1.82          | 134.59        |
| 1918   | 4.18          | 231.96        | 5.89          | 0.80          | 4.55          | 6.80          | 29.11         | 60.32         | 729.9         | 1.69          | 129.83        |
| 1920   | 3.05          | 272.68        | 7.01          | 0.41          | 4.77          | 4.30          | 17.43         | 54.73         | 2.03          | 1.96          | 92.08         |
| 1922   | 8.39          | 302.98        | 7.24          | 0.59          | 5.73          | 4.45          | 19.14         | 62.54         | 3.47          | 2.29          | 88.42         |
| 1924   | 3.63          | 277.74        | 7.47          | 0.40          | 5.48          | 8.11          | 24.48         | 57.00         | 2.62          | 2.00          | 90.17         |
| 1926   | 3.49          | 273.56        | 7.17          | 1.47          | 5.58          | 7.03          | 33.72         | 60.31         | 4.15          | 1.73          | 162.01        |
| 1928   | 3.31          | 241.23        | 6.49          | 0.57          | 5.66          | 25.08         | 33.34         | 57.55         | 4.02          | 1.63          | 187.40        |
| 1930   | 3.78          | 263.67        | 6.18          | 0.74          | 5.97          | 4.46          | 16.91         | 62.17         | 2.99          | 1.83          | 184.42        |
| 1932   | 3.68          | 232.28        | 6.28          | 0.47          | 4.40          | 5.89          | 19.08         | 53.56         | 2.40          | 1.57          | 231.64        |
| 1934   | 4.91          | 265.56        | 6.21          | 0.47          | 5.25          | 3.97          | 13.80         | 64.04         | 2.95          | 1.81          | 91.93         |
| 1936   | 4.96          | 267.18        | 6.68          | 0.59          | 5.90          | 4.06          | 14.70         | 76.85         | 7.75          | 1.91          | 260.09        |
| 1938   | 4.56          | 272.43        | 6.92          | 0.91          | 14.79         | 9.21          | 23.51         | 84.61         | 6.91          | 1.95          | 595.72        |
| 1940   | 3.49          | 258.97        | 6.42          | 0.45          | 5.71          | 7.62          | 9.60          | 72.17         | 2.64          | 1.72          | 202.12        |
| 1942   | 3.62          | 267.57        | 7.83          | 0.71          | 6.01          | 12.05         | 54.18         | 74.08         | 5.26          | 1.84          | 177.16        |
| 1944   | 2.91          | 195.43        | 4.70          | 0.36          | 6.50          | 4.78          | 9.13          | 58.68         | 29.84         | 1.30          | 62.13         |
| 1946   | 3.86          | 277.05        | 6.92          | 0.36          | 6.11          | 6.88          | 14.54         | 85.45         | 3.84          | 1.82          | 143.33        |
| 1948   | 5.04          | 295.26        | 7.57          | 0.47          | 6.58          | 14.91         | 28.33         | 96.07         | 4.49          | 1.91          | 116.39        |
| 1950   | 4.18          | 266.95        | 6.59          | 0.48          | 6.07          | 4.66          | 13.48         | 89.95         | 2.42          | 1.82          | 72.33         |
| 1952   | 4.25          | 259.45        | 7.11          | 0.55          | 6.69          | 10.35         | 30.49         | 87.96         | 4.35          | 1.85          | 181.02        |
| 1954   | 5.50          | 276.05        | 6.79          | 0.50          | 7.43          | 7.27          | 24.03         | 97.94         | 12.92         | 1.93          | 206.44        |
| 1956   | 4.12          | 282.14        | 6.35          | 0.35          | 6.64          | 3.31          | 14.46         | 91.18         | 2.31          | 1.86          | 150.02        |
| 1958   | 3.79          | 258.71        | 5.69          | 0.35          | 6.35          | 2.94          | 9.17          | 87.04         | 2.72          | 1.63          | 137.29        |
| 1960   | 8.41          | 265.35        | 5.94          | 0.35          | 6.60          | 2.16          | 7.72          | 91.45         | 2.01          | 1.63          | 166.12        |
| 1962   | 3.36          | 277.95        | 5.93          | 0.34          | 6.76          | 2.45          | 9.08          | 89.81         | 2.92          | 1.64          |               |
| 1964   | 4.96          | 274.92        | 6.06          | 0.42          | 8.31          | 3.01          | 8.98          | 101.69        | 3.45          | 1.85          | 83.19         |
| 1966   | 3.15          | 258.82        | 5.57          | 0.43          | 6.85          | 2.35          | 19.64         | 98.05         | 1.61          | 1.63          | 596.40        |
| 1968   | 4.33          | 278.17        | 6.17          | 0.44          | 7.67          | 5.16          | 13.33         | 101.33        | 4.47          | 1.99          | 114.99        |
| 1970   |               | 296.44        | 7.24          | 0.45          | 11.44         | 5.12          | 20.76         | 122.35        | 4.52          | 2.30          | 126.23        |
| 1972   | 3.55          | 312.07        | 6.76          | 0.44          | 9.23          | 4.54          | 11.51         | 130.60        | 1.59          | 2.54          | 102.06        |
| 1974   | 3.73          | 354.85        | 8.66          | 0.50          | 12.12         | 5.18          | 12.83         | 147.47        | 2.51          | 3.07          | 146.94        |
| 1976   | 3.29          | 357.81        | 7.91          | 0.45          | 10.88         | 3.82          | 9.48          | 148.78        | 2.77          | 3.13          | 115.10        |
| 1978   | 3.24          | 398.59        | 8.67          | 0.55          | 11.79         | 2.72          | 9.11          | 155.64        | 1.77          | 3.88          | 129.41        |
| 1980   | 3.46          | 372.18        | 8.51          | 0.53          | 10.73         | 4.02          | 5.93          | 149.14        | 1.28          | 3.81          | 97.63         |
| 1982   | 5.41          | 321.98        | 7.41          | 0.66          | 10.83         | 4.53          | 14.28         | 127.87        | 2.73          | 3.27          | 242.17        |
| 1984   | 4.90          | 306.41        | 7.10          | 0.65          | 9.72          | 4.07          | 9.96          | 116.71        | 2.93          | 3.44          | 82.14         |
| 1986   | 4.79          | 282.82        | 6.34          | 0.61          | 8.20          | 3.29          | 16.60         | 103.59        | 2.62          | 3.34          | 84.38         |
| 1988   | 8.35          | 306.45        | 6.98          | 1.07          | 13.03         | 6.04          | 21.00         | 118.30        | 41.9          | 3.83          | 97.81         |
| 1990   | 4.88          | 339.35        | 9.48          | 0.81          | 9.74          | 14.73         | 54.95         | 123.31        | 4.39          | 5.04          | 98.27         |
| 1992   | 3.43          | 337.09        | 8.27          | 0.87          | 9.33          | 4.85          | 16.06         | 122.57        | 3.37          | 4.75          | 104.92        |
| 1994   | 3.56          | 367.79        | 8.74          | 1.27          | 10.41         | 4.40          | 11.70         | 127.85        | 2.93          | 4.97          | 103.76        |
| 1996   | 3.47          | 347.80        | 8.23          | 0.92          | 9.15          | 4.51          | 14.97         | 108.10        | 2.26          | 4.13          | 137.43        |
| 1998   | 4.54          | 336.67        | 7.96          | 0.80          | 8.73          | 5.34          | 12.65         | 99.36         | 2.29          | 4.77          | 140.17        |
| 2000   | 5.03          | 370.61        | 9.39          | 0.76          | 9.36          | 6.99          | 19.98         | 102.42        | 2.97          | 4.67          | 164.74        |
| 2002   | 5.87          | 312.13        | 8.27          | 0.88          | 7.97          | 7.22          | 24.25         | 91.84         | 18.79         | 5.51          | 162.55        |
| 2004   | 15.55         | 317.76        | 7.64          | 1.20          | 8.31          | 12.56         | 42.97         | 77.92         | 5.64          | 6.12          | 102.19        |
| 2006   | 6.03          | 282.86        | 6.08          | 1.07          | 5.75          | 4.32          | 14.17         | 68.41         | 4.81          | 4.53          | 138.13        |

**Tableau 14.** Valeurs isotopiques du plomb et rapports Ca/Mn et Ca/Al dans les pins du site de Montréal. Les analyses ont été réalisées sur la combinaison dans les cernes de mêmes années des trois arbres étudiés.

| Années | $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ | Ca/Mn | Ca/Al | Années | $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ | Ca/Mn | Ca/Al |
|--------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------|-------|--------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------|-------|
| 1880   | 0.048                             | 2.088                             | 1.164                             | 46    | 75    | 1944   | 0.053                             | 2.076                             | 1.175                             | 42    | 67    |
| 1882   | 0.052                             | 2.098                             | 1.159                             | 45    | 65    | 1946   | 0.053                             | 2.072                             | 1.191                             | 40    | 72    |
| 1884   | 0.052                             | 2.105                             | 1.158                             | 38    | 63    | 1948   | 0.052                             | 2.068                             | 1.185                             | 39    | 59    |
| 1886   | 0.052                             | 2.096                             | 1.159                             | 36    | 54    | 1950   | 0.053                             | 2.060                             | 1.191                             | 40    | 64    |
| 1888   | 0.052                             | 2.107                             | 1.155                             | 36    | 45    | 1952   | 0.052                             | 2.067                             | 1.189                             | 36    | 61    |
| 1890   | 0.054                             | 2.094                             | 1.160                             | 38    | 60    | 1954   | 0.053                             | 2.045                             | 1.201                             | 41    | 50    |
| 1892   | 0.050                             | 2.064                             | 1.181                             | 32    | 49    | 1956   | 0.055                             | 2.089                             | 1.174                             | 44    | 69    |
| 1894   | 0.049                             | 2.080                             | 1.171                             | 32    | 63    | 1958   | 0.053                             | 2.059                             | 1.190                             | 45    | 68    |
| 1896   | 0.052                             | 2.055                             | 1.191                             | 38    | 66    | 1960   | 0.054                             | 2.063                             | 1.190                             | 45    | 32    |
| 1898   | 0.053                             | 2.068                             | 1.184                             | 37    | 68    | 1962   | 0.053                             | 2.054                             | 1.201                             | 47    | 83    |
| 1900   | 0.054                             | 2.081                             | 1.175                             | 40    | 82    | 1964   | 0.054                             | 2.078                             | 1.175                             | 45    | 55    |
| 1902   | 0.043                             | 2.060                             | 1.185                             | 27    | 69    | 1966   | 0.053                             | 2.054                             | 1.200                             | 46    | 82    |
| 1904   | 0.048                             | 2.053                             | 1.188                             | 31    | 70    | 1968   | 0.054                             | 2.079                             | 1.176                             | 45    | 64    |
| 1906   | 0.054                             | 2.094                             | 1.165                             | 38    | 65    | 1970   | 0.054                             | 2.081                             | 1.172                             | 41    |       |
| 1908   | 0.051                             | 2.078                             | 1.183                             | 39    | 66    | 1972   | 0.054                             | 2.076                             | 1.178                             | 46    | 88    |
| 1910   | 0.053                             | 2.077                             | 1.179                             | 42    | 68    | 1974   | 0.053                             | 2.075                             | 1.184                             | 41    | 95    |
| 1912   | 0.053                             | 2.083                             | 1.178                             | 43    | 61    | 1976   | 0.054                             | 2.068                             | 1.184                             | 45    | 109   |
| 1914   | 0.052                             | 2.076                             | 1.181                             | 37    | 94    | 1978   | 0.054                             | 2.076                             | 1.175                             | 46    | 123   |
| 1916   | 0.054                             | 2.075                             | 1.182                             | 42    | 82    | 1980   | 0.055                             | 2.088                             | 1.173                             | 44    | 107   |
| 1918   | 0.053                             | 2.054                             | 1.199                             | 39    | 55    | 1982   | 0.053                             | 2.057                             | 1.191                             | 43    | 59    |
| 1920   | 0.053                             | 2.056                             | 1.196                             | 39    | 89    | 1984   | 0.054                             | 2.066                             | 1.177                             | 43    | 62    |
| 1922   | 0.054                             | 2.088                             | 1.177                             | 42    | 36    | 1986   | 0.054                             | 2.081                             | 1.179                             | 45    | 59    |
| 1924   | 0.053                             | 2.075                             | 1.185                             | 37    | 76    | 1988   | 0.053                             | 2.080                             | 1.176                             | 44    | 37    |
| 1926   | 0.052                             | 2.061                             | 1.190                             | 38    | 78    | 1990   | 0.050                             | 2.081                             | 1.170                             | 36    | 70    |
| 1928   | 0.052                             | 2.061                             | 1.195                             | 37    | 73    | 1992   | 0.053                             | 2.081                             | 1.175                             | 41    | 98    |
| 1930   | 0.053                             | 2.069                             | 1.188                             | 43    | 70    | 1994   | 0.054                             | 2.080                             | 1.170                             | 42    | 103   |
| 1932   | 0.053                             | 2.055                             | 1.195                             | 37    | 63    | 1996   | 0.053                             | 2.070                             | 1.184                             | 42    | 100   |
| 1934   | 0.054                             | 2.075                             | 1.179                             | 43    | 54    | 1998   | 0.054                             | 2.073                             | 1.170                             | 42    | 74    |
| 1936   | 0.053                             | 2.065                             | 1.194                             | 40    | 54    | 2000   | 0.053                             | 2.057                             | 1.196                             | 39    | 74    |
| 1938   | 0.054                             | 2.064                             | 1.193                             | 39    | 60    | 2002   | 0.053                             | 2.054                             | 1.198                             | 38    | 53    |
| 1940   | 0.053                             | 2.054                             | 1.194                             | 40    | 74    | 2004   | 0.051                             | 2.080                             | 1.174                             | 42    | 20    |
| 1942   | 0.051                             | 2.069                             | 1.181                             | 34    | 74    | 2006   | 0.053                             | 2.064                             | 1.195                             | 47    | 47    |

**Tableau 15.** Largeur de cernes et croissance radiale indiquée des pins du site de Montréal. La colonne intitulée « moyenne » représente la moyenne des trois arbres ayant servis pour les études dendrogéochimiques et celle intitulée « site » correspond aux données moyennes des 7 arbres ayant servi à l'étude dendrochronologique.

| Années | Largeur de cernes (mm) |       |       |         |      | Croissance radiale indiquée (cm <sup>2</sup> ) |       |       |         |       |
|--------|------------------------|-------|-------|---------|------|--|-------|-------|---------|-------|
|        | AM-10                  | AM-16 | AM-41 | Moyenne | Site | AM-10  | AM-16 | AM-41 | Moyenne | Site  |
| 1867   |                        |       | 2.78  | 2.8     | 2.78 |  |       | 0.24  | 0.2     | 0.24  |
| 1868   |                        |       | 3.97  | 4.0     | 3.97 |  |       | 1.19  | 1.2     | 1.19  |
| 1869   |                        |       | 6.24  | 6.2     | 6.24 |  |       | 3.87  | 3.9     | 3.87  |
| 1870   |                        |       | 6.14  | 6.1     | 6.14 |  |       | 6.20  | 6.2     | 6.20  |
| 1871   |                        |       | 6.84  | 6.8     | 6.84 |  |       | 9.68  | 9.7     | 9.68  |
| 1872   |                        |       | 8.03  | 8.0     | 8.03 |  |       | 15.13 | 15.1    | 15.13 |
| 1873   |                        |       | 5.37  | 5.4     | 5.25 |  |       | 12.38 | 12.4    | 6.60  |
| 1874   |                        |       | 5.84  | 5.8     | 5.89 |  |       | 15.52 | 15.5    | 9.27  |
| 1875   |                        |       | 6.42  | 6.4     | 6.73 |  |       | 19.52 | 19.5    | 12.99 |

Section 5 – Annexe II – Tableaux des résultats dendrogéochimiques

| Années | Largeur de cernes (mm) |       |       |         |      | Croissance radiale indicée (cm <sup>2</sup> ) |       |       |         |       |
|--------|------------------------|-------|-------|---------|------|---|-------|-------|---------|-------|
|        | AM-10                  | AM-16 | AM-41 | Moyenne | Site | AM-10   | AM-16 | AM-41 | Moyenne | Site  |
| 1876   |                        |       | 6.63  | 6.6     | 6.82 |   |       | 22.87 | 22.9    | 16.21 |
| 1877   |                        |       | 7.00  | 7.0     | 6.93 |   |       | 27.16 | 27.2    | 19.75 |
| 1878   |                        |       | 8.50  | 8.5     | 8.25 |   |       | 37.10 | 37.1    | 27.61 |
| 1879   |                        |       | 6.61  | 6.6     | 6.98 |   |       | 32.02 | 32.0    | 26.09 |
| 1880   |                        |       | 5.24  | 5.2     | 5.13 |   |       | 27.31 | 27.3    | 21.51 |
| 1881   |                        |       | 4.82  | 4.8     | 5.08 |   |       | 26.67 | 26.7    | 15.98 |
| 1882   |                        |       | 4.61  | 4.6     | 5.45 |   |       | 26.88 | 26.9    | 18.62 |
| 1883   | 4.78                   |       | 4.71  | 4.7     | 4.99 | 0.72  |       | 28.83 | 14.8    | 10.91 |
| 1884   | 4.82                   |       | 4.94  | 4.9     | 4.78 | 2.18  |       | 31.72 | 16.9    | 12.25 |
| 1885   | 6.03                   |       | 3.76  | 4.9     | 4.34 | 4.78  |       | 25.15 | 15.0    | 11.83 |
| 1886   | 5.35                   |       | 5.10  | 5.2     | 4.45 | 6.15  |       | 35.59 | 20.9    | 14.75 |
| 1887   | 3.90                   |       | 2.83  | 3.4     | 3.27 | 5.62  |       | 20.41 | 13.0    | 10.32 |
| 1888   | 4.20                   |       | 3.62  | 3.9     | 3.41 | 7.11  |       | 26.85 | 17.0    | 11.57 |
| 1889   | 5.59                   |       | 5.67  | 5.6     | 4.58 | 11.18   |       | 43.78 | 27.5    | 17.28 |
| 1890   | 4.28                   |       | 5.00  | 4.6     | 4.21 | 9.90  |       | 40.27 | 25.1    | 16.78 |
| 1891   | 5.48                   |       | 5.87  | 5.7     | 4.68 | 14.34   |       | 49.28 | 31.8    | 18.99 |
| 1892   | 4.81                   |       | 7.06  | 5.9     | 5.29 | 14.15   |       | 62.16 | 38.2    | 20.98 |
| 1893   | 3.96                   |       | 5.16  | 4.6     | 5.41 | 12.74   |       | 47.38 | 30.1    | 21.51 |
| 1894   | 4.20                   |       | 5.35  | 4.8     | 5.57 | 14.60   |       | 50.87 | 32.7    | 23.16 |
| 1895   | 3.80                   |       | 6.04  | 4.9     | 4.71 | 14.16   |       | 59.67 | 36.9    | 20.78 |
| 1896   | 4.70                   |       | 7.23  | 6.0     | 5.10 | 18.78   |       | 74.34 | 46.6    | 25.24 |
| 1897   | 3.39                   |       | 3.87  | 3.6     | 3.65 | 14.38   |       | 41.17 | 27.8    | 17.87 |
| 1898   | 4.01                   |       | 5.61  | 4.8     | 4.34 | 17.98   |       | 61.37 | 39.7    | 22.28 |
| 1899   | 3.87                   | 5.12  | 4.23  | 4.4     | 4.28 | 18.27   | 0.82  | 47.59 | 22.2    | 19.38 |
| 1900   | 3.79                   | 3.80  | 3.44  | 3.7     | 4.05 | 18.80   | 1.68  | 39.48 | 20.0    | 17.54 |
| 1901   | 4.47                   | 4.37  | 4.17  | 4.3     | 4.43 | 23.37   | 3.05  | 48.91 | 25.1    | 20.69 |
| 1902   | 5.88                   | 5.27  | 4.18  | 5.1     | 4.68 | 32.67   | 5.27  | 50.12 | 29.4    | 22.00 |
| 1903   | 4.39                   | 5.31  | 3.72  | 4.5     | 4.19 | 25.79   | 7.07  | 45.55 | 26.1    | 19.71 |
| 1904   | 3.07                   | 4.40  | 2.59  | 3.4     | 3.64 | 18.76   | 7.20  | 32.14 | 19.4    | 17.43 |
| 1905   | 3.71                   | 3.96  | 3.09  | 3.6     | 3.93 | 23.46   | 7.52  | 38.98 | 23.3    | 18.91 |
| 1906   | 2.94                   | 3.15  | 2.67  | 2.9     | 3.16 | 19.22   | 6.69  | 34.13 | 20.0    | 16.12 |
| 1907   | 1.82                   | 2.89  | 2.37  | 2.4     | 3.02 | 12.13   | 6.69  | 30.74 | 16.5    | 14.69 |
| 1908   | 1.94                   | 2.93  | 2.59  | 2.5     | 3.06 | 13.22   | 7.31  | 33.89 | 18.1    | 15.98 |
| 1909   | 1.78                   | 2.91  | 2.52  | 2.4     | 2.98 | 12.32   | 7.80  | 33.44 | 17.9    | 15.75 |
| 1910   | 2.60                   | 4.20  | 3.51  | 3.4     | 4.07 | 18.36   | 12.18 | 47.22 | 25.9    | 20.94 |
| 1911   | 2.68                   | 3.43  | 2.94  | 3.0     | 3.73 | 19.34   | 10.78 | 40.11 | 23.4    | 19.57 |
| 1912   | 2.49                   | 3.80  | 3.45  | 3.2     | 4.09 | 18.41   | 12.80 | 47.84 | 26.4    | 22.88 |
| 1913   | 3.58                   | 3.08  | 2.71  | 3.1     | 3.81 | 27.08   | 11.04 | 38.12 | 25.4    | 21.20 |
| 1914   | 3.34                   | 2.81  | 2.53  | 2.9     | 3.42 | 26.01   | 10.59 | 35.92 | 24.2    | 20.10 |
| 1915   | 3.96                   | 3.34  | 3.36  | 3.6     | 4.35 | 31.73   | 13.25 | 48.45 | 31.1    | 26.02 |
| 1916   | 4.32                   | 3.06  | 3.31  | 3.6     | 3.97 | 35.77   | 12.72 | 48.36 | 32.3    | 24.70 |
| 1917   | 3.01                   | 2.13  | 2.43  | 2.5     | 3.44 | 25.62   | 9.23  | 35.94 | 23.6    | 22.61 |
| 1918   | 2.90                   | 2.46  | 2.58  | 2.6     | 3.45 | 25.18   | 11.02 | 38.52 | 24.9    | 23.56 |
| 1919   | 2.09                   | 1.52  | 2.17  | 1.9     | 2.99 | 18.49   | 6.97  | 32.80 | 19.4    | 21.91 |
| 1920   | 2.44                   | 0.90  | 2.12  | 1.8     | 3.07 | 21.91   | 4.18  | 32.31 | 19.5    | 22.61 |
| 1921   | 2.23                   | 0.72  | 2.00  | 1.7     | 2.82 | 20.40   | 3.42  | 30.65 | 18.2    | 21.26 |
| 1922   | 2.44                   | 0.67  | 2.17  | 1.8     | 2.82 | 22.68   | 3.18  | 33.68 | 19.8    | 20.66 |
| 1923   | 2.39                   | 0.63  | 1.97  | 1.7     | 2.62 | 22.53   | 3.05  | 30.71 | 18.8    | 18.42 |
| 1924   | 2.97                   | 0.56  | 2.09  | 1.9     | 2.70 | 28.52   | 2.74  | 32.94 | 21.4    | 19.04 |
| 1925   | 2.95                   | 0.98  | 3.23  | 2.4     | 2.99 | 28.85   | 4.80  | 51.36 | 28.3    | 21.96 |
| 1926   | 2.84                   | 1.97  | 2.52  | 2.4     | 3.10 | 28.34   | 9.80  | 40.52 | 26.2    | 21.86 |
| 1927   | 3.25                   | 3.25  | 2.71  | 3.1     | 3.39 | 33.00   | 16.73 | 44.11 | 31.3    | 24.53 |
| 1928   | 2.57                   | 3.28  | 2.13  | 2.7     | 3.15 | 26.61   | 17.59 | 34.97 | 26.4    | 23.30 |
| 1929   | 4.51                   | 4.25  | 3.12  | 4.0     | 4.22 | 47.66   | 23.76 | 51.77 | 41.1    | 31.72 |
| 1930   | 3.90                   | 3.83  | 3.13  | 3.6     | 4.07 | 42.26   | 22.40 | 52.59 | 39.1    | 32.00 |
| 1931   | 2.54                   | 4.09  | 2.61  | 3.1     | 4.17 | 28.03   | 24.91 | 44.22 | 32.4    | 32.69 |
| 1932   | 2.69                   | 4.59  | 2.17  | 3.2     | 4.17 | 30.15   | 29.22 | 37.15 | 32.2    | 33.21 |
| 1933   | 2.84                   | 6.49  | 2.16  | 3.8     | 4.71 | 32.30   | 43.58 | 37.21 | 37.7    | 37.92 |
| 1934   | 2.55                   | 4.22  | 1.51  | 2.8     | 3.36 | 29.42   | 29.76 | 26.13 | 28.4    | 27.30 |
| 1935   | 2.76                   | 4.50  | 1.82  | 3.0     | 3.50 | 32.28   | 32.97 | 31.76 | 32.3    | 28.66 |

| Années | Largeur de cernes (mm) |       |       |         |      | Croissance radiale indicée (cm <sup>2</sup> ) |       |       |         |       |
|--------|------------------------|-------|-------|---------|------|---|-------|-------|---------|-------|
|        | AM-10                  | AM-16 | AM-41 | Moyenne | Site | AM-10   | AM-16 | AM-41 | Moyenne | Site  |
| 1936   | 2.38                   | 3.93  | 1.69  | 2.7     | 3.37 | 28.24   | 29.80 | 29.62 | 29.2    | 28.25 |
| 1937   | 2.05                   | 3.67  | 1.31  | 2.3     | 3.00 | 24.63   | 28.74 | 23.22 | 25.5    | 24.74 |
| 1938   | 2.15                   | 3.71  | 1.44  | 2.4     | 3.48 | 26.05   | 29.92 | 25.53 | 27.2    | 29.44 |
| 1939   | 2.07                   | 3.43  | 1.32  | 2.3     | 3.46 | 25.42   | 28.38 | 23.51 | 25.8    | 29.56 |
| 1940   | 1.67                   | 2.82  | 1.32  | 1.9     | 2.93 | 20.76   | 23.95 | 23.57 | 22.8    | 25.54 |
| 1941   | 1.78                   | 3.48  | 1.22  | 2.2     | 2.90 | 22.24   | 30.20 | 21.95 | 24.8    | 26.01 |
| 1942   | 1.55                   | 2.97  | 1.40  | 2.0     | 2.77 | 19.60   | 26.40 | 25.32 | 23.8    | 25.71 |
| 1943   | 1.45                   | 2.43  | 0.88  | 1.6     | 2.27 | 18.46   | 22.02 | 15.97 | 18.8    | 20.72 |
| 1944   | 1.39                   | 2.41  | 0.99  | 1.6     | 2.12 | 17.82   | 22.19 | 17.99 | 19.3    | 19.52 |
| 1945   | 1.79                   | 3.28  | 1.48  | 2.2     | 2.86 | 23.10   | 30.81 | 27.09 | 27.0    | 26.81 |
| 1946   | 1.35                   | 2.14  | 0.92  | 1.5     | 2.07 | 17.55   | 20.44 | 16.96 | 18.3    | 20.12 |
| 1947   | 1.43                   | 2.49  | 1.00  | 1.6     | 2.34 | 18.71   | 24.12 | 18.40 | 20.4    | 22.97 |
| 1948   | 1.38                   | 1.73  | 0.70  | 1.3     | 1.78 | 18.13   | 16.96 | 13.01 | 16.0    | 18.20 |
| 1949   | 1.04                   | 1.61  | 0.79  | 1.1     | 1.66 | 13.74   | 16.01 | 14.56 | 14.8    | 17.11 |
| 1950   | 1.33                   | 1.92  | 0.88  | 1.4     | 2.19 | 17.75   | 19.27 | 16.28 | 17.8    | 23.06 |
| 1951   | 0.97                   | 1.88  | 0.75  | 1.2     | 1.96 | 12.94   | 19.08 | 14.04 | 15.4    | 20.90 |
| 1952   | 1.11                   | 2.47  | 0.76  | 1.4     | 2.06 | 14.99   | 25.48 | 14.17 | 18.2    | 22.24 |
| 1953   | 1.57                   | 2.38  | 0.85  | 1.6     | 2.30 | 21.24   | 24.86 | 15.93 | 20.7    | 25.04 |
| 1954   | 1.50                   | 2.18  | 0.85  | 1.5     | 2.28 | 20.38   | 23.06 | 15.97 | 19.8    | 25.32 |
| 1955   | 1.32                   | 1.54  | 0.72  | 1.2     | 1.84 | 18.13   | 16.46 | 13.59 | 16.1    | 20.61 |
| 1956   | 1.55                   | 1.56  | 0.68  | 1.3     | 2.04 | 21.41   | 16.84 | 12.82 | 17.0    | 22.58 |
| 1957   | 1.42                   | 1.52  | 0.64  | 1.2     | 2.31 | 19.80   | 16.59 | 12.15 | 16.2    | 25.21 |
| 1958   | 1.40                   | 1.51  | 1.06  | 1.3     | 2.39 | 19.56   | 16.63 | 20.04 | 18.7    | 26.19 |
| 1959   | 1.35                   | 1.20  | 0.92  | 1.2     | 2.08 | 18.98   | 13.29 | 17.56 | 16.6    | 23.83 |
| 1960   | 1.42                   | 1.18  | 0.76  | 1.1     | 1.85 | 20.14   | 13.15 | 14.41 | 15.9    | 21.73 |
| 1961   | 1.37                   | 1.76  | 0.70  | 1.3     | 1.67 | 19.52   | 19.77 | 13.33 | 17.5    | 19.74 |
| 1962   | 1.16                   | 2.12  | 0.42  | 1.2     | 1.51 | 16.56   | 24.12 | 7.95  | 16.2    | 17.55 |
| 1963   | 1.38                   | 2.28  | 0.67  | 1.4     | 1.81 | 19.88   | 26.20 | 12.93 | 19.7    | 21.66 |
| 1964   | 1.52                   | 2.20  | 0.79  | 1.5     | 2.23 | 22.03   | 25.59 | 15.21 | 20.9    | 26.76 |
| 1965   | 1.29                   | 2.31  | 0.67  | 1.4     | 2.17 | 18.76   | 27.27 | 12.91 | 19.6    | 26.37 |
| 1966   | 1.30                   | 1.75  | 0.25  | 1.1     | 1.69 | 19.09   | 20.89 | 4.75  | 14.9    | 20.88 |
| 1967   | 1.41                   | 1.90  | 0.59  | 1.3     | 1.86 | 20.76   | 22.82 | 11.42 | 18.3    | 24.24 |
| 1968   | 1.45                   | 2.74  | 0.49  | 1.6     | 2.22 | 21.48   | 33.37 | 9.53  | 21.5    | 28.80 |
| 1969   | 1.05                   | 2.11  | 0.29  | 1.1     | 1.51 | 15.73   | 25.98 | 5.61  | 15.8    | 19.20 |
| 1970   | 1.09                   | 2.32  | 0.61  | 1.3     | 1.64 | 16.39   | 28.88 | 11.76 | 19.0    | 20.29 |
| 1971   | 1.10                   | 2.17  | 0.54  | 1.3     | 1.61 | 16.50   | 27.43 | 10.46 | 18.1    | 20.23 |
| 1972   | 0.89                   | 2.15  | 0.43  | 1.2     | 1.57 | 13.51   | 27.46 | 8.41  | 16.5    | 19.43 |
| 1973   | 1.12                   | 2.97  | 0.68  | 1.6     | 2.02 | 16.94   | 38.31 | 13.32 | 22.9    | 25.66 |
| 1974   | 0.98                   | 3.61  | 0.75  | 1.8     | 2.04 | 14.92   | 47.35 | 14.63 | 25.6    | 26.05 |
| 1975   | 0.92                   | 3.03  | 0.68  | 1.5     | 1.82 | 14.15   | 40.40 | 13.35 | 22.6    | 24.09 |
| 1976   | 0.97                   | 3.35  | 0.56  | 1.6     | 1.58 | 14.92   | 45.31 | 11.09 | 23.8    | 21.05 |
| 1977   | 0.84                   | 3.43  | 0.66  | 1.6     | 1.63 | 12.95   | 47.10 | 12.92 | 24.3    | 21.91 |
| 1978   | 0.88                   | 2.67  | 0.57  | 1.4     | 1.34 | 13.66   | 37.15 | 11.33 | 20.7    | 18.88 |
| 1979   | 0.92                   | 2.52  | 0.71  | 1.4     | 1.54 | 14.29   | 35.48 | 14.04 | 21.3    | 21.68 |
| 1980   | 0.87                   | 3.31  | 0.80  | 1.7     | 1.76 | 13.63   | 47.32 | 15.77 | 25.6    | 24.80 |
| 1981   | 0.74                   | 3.79  | 0.74  | 1.8     | 1.72 | 11.51   | 55.01 | 14.73 | 27.1    | 23.85 |
| 1982   | 0.95                   | 3.21  | 0.87  | 1.7     | 1.76 | 14.89   | 47.26 | 17.30 | 26.5    | 24.71 |
| 1983   | 1.02                   | 2.44  | 0.70  | 1.4     | 1.56 | 16.06   | 36.30 | 13.97 | 22.1    | 22.73 |
| 1984   | 0.96                   | 2.63  | 0.73  | 1.4     | 1.48 | 15.16   | 39.58 | 14.63 | 23.1    | 21.52 |
| 1985   | 0.97                   | 2.47  | 0.97  | 1.5     | 1.54 | 15.39   | 37.62 | 19.54 | 24.2    | 22.60 |
| 1986   | 0.96                   | 4.64  | 0.71  | 2.1     | 1.94 | 15.26   | 71.60 | 14.19 | 33.7    | 28.22 |
| 1987   | 0.79                   | 4.93  | 0.73  | 2.1     | 2.01 | 12.62   | 77.60 | 14.77 | 35.0    | 29.70 |
| 1988   | 0.99                   | 4.36  | 0.88  | 2.1     | 1.99 | 15.88   | 69.96 | 17.73 | 34.5    | 30.05 |
| 1989   | 0.91                   | 4.28  | 0.82  | 2.0     | 1.92 | 14.59   | 69.86 | 16.54 | 33.7    | 29.38 |
| 1990   | 0.94                   | 3.43  | 0.71  | 1.7     | 1.53 | 15.22   | 56.71 | 14.42 | 28.8    | 24.06 |
| 1991   | 1.22                   | 4.07  | 0.89  | 2.1     | 1.75 | 19.85   | 68.38 | 18.07 | 35.4    | 27.61 |
| 1992   | 1.21                   | 4.04  | 0.83  | 2.0     | 1.79 | 19.80   | 68.81 | 16.86 | 35.2    | 28.03 |
| 1993   | 0.91                   | 4.09  | 0.82  | 1.9     | 1.79 | 14.89   | 70.77 | 16.87 | 34.2    | 28.12 |
| 1994   | 0.85                   | 4.75  | 0.84  | 2.1     | 2.00 | 13.96   | 83.52 | 17.21 | 38.2    | 31.72 |
| 1995   | 0.84                   | 4.88  | 0.94  | 2.2     | 2.32 | 13.88   | 87.25 | 19.44 | 40.2    | 37.32 |

| Années | Largeur de cernes (mm) |       |       |         |      | Croissance radiale indiquée (cm <sup>2</sup> ) |        |       |         |       |
|--------|------------------------|-------|-------|---------|------|--|--------|-------|---------|-------|
|        | AM-10                  | AM-16 | AM-41 | Moyenne | Site | AM-10  | AM-16  | AM-41 | Moyenne | Site  |
| 1996   | 0.92                   | 4.76  | 0.80  | 2.2     | 2.24 | 15.29  | 86.45  | 16.57 | 39.4    | 36.61 |
| 1997   | 0.90                   | 3.87  | 0.72  | 1.8     | 1.85 | 14.94  | 71.36  | 14.89 | 33.7    | 30.62 |
| 1998   | 1.06                   | 4.57  | 0.64  | 2.1     | 1.73 | 17.61  | 85.46  | 13.18 | 38.8    | 28.97 |
| 1999   | 0.93                   | 3.36  | 0.58  | 1.6     | 1.41 | 15.60  | 63.71  | 12.02 | 30.4    | 23.80 |
| 2000   | 0.82                   | 3.38  | 0.46  | 1.6     | 1.41 | 13.82  | 64.74  | 9.63  | 29.4    | 23.82 |
| 2001   | 0.89                   | 2.52  | 0.53  | 1.3     | 1.31 | 15.06  | 48.85  | 10.94 | 24.9    | 22.24 |
| 2002   | 1.14                   | 2.38  | 0.50  | 1.3     | 1.36 | 19.25  | 46.41  | 10.50 | 25.4    | 23.25 |
| 2003   | 0.93                   | 2.31  | 0.57  | 1.3     | 1.27 | 15.83  | 45.49  | 11.88 | 24.4    | 21.89 |
| 2004   | 1.23                   | 2.86  | 0.57  | 1.6     | 1.55 | 20.96  | 56.70  | 12.01 | 29.9    | 29.89 |
| 2005   | 1.41                   | 3.18  | 0.65  | 1.7     | 1.74 | 24.05  | 63.55  | 13.71 | 33.8    | 33.77 |
| 2006   | 1.96                   | 5.98  | 0.92  | 3.0     | 2.95 | 33.76  | 121.41 | 19.35 | 58.2    | 58.17 |
| 2007   | 1.72                   | 7.05  | 0.94  | 3.2     | 3.24 | 29.83  | 146.01 | 19.75 | 65.2    | 65.20 |

## 2.4. Résultats obtenus sur les hêtres du site de la Baie-Georgienne

Tableau 16. Valeur  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  dans les hêtres du site de la Baie-Georgienne.

| Années | $\delta^{13}\text{C}$ |       |       |         | $\delta^{18}\text{O}$ |       |       |         |
|--------|-----------------------|-------|-------|---------|-----------------------|-------|-------|---------|
|        | BG-16                 | BG-20 | BG-26 | Moyenne | BG-16                 | BG-20 | BG-26 | Moyenne |
| 1880   |                       | -16.9 |       | -16.9   |                       | 26.0  |       | 26.0    |
| 1882   |                       | -16.6 |       | -16.6   |                       | 26.1  |       | 26.1    |
| 1884   |                       | -17.0 |       | -17.0   |                       | 26.5  |       | 26.5    |
| 1886   |                       | -16.4 |       | -16.4   |                       | 26.0  |       | 26.0    |
| 1888   |                       | -16.1 |       | -16.1   |                       | 25.7  |       | 25.7    |
| 1890   |                       | -16.6 |       | -16.6   |                       | 26.0  |       | 26.0    |
| 1892   |                       | -16.8 |       | -16.8   |                       | 27.3  |       | 27.3    |
| 1894   |                       | -16.8 |       | -16.8   |                       | 27.0  | 25.9  | 26.5    |
| 1896   |                       | -16.2 |       | -16.2   | 25.4                  | 26.5  | 25.8  | 25.9    |
| 1898   |                       | -16.0 |       | -16.0   | 27.3                  | 27.6  | 26.6  | 27.2    |
| 1900   |                       | -17.3 |       | -17.3   | 26.0                  | 26.7  | 26.9  | 26.5    |
| 1902   | -17.8                 | -16.8 | -16.0 | -16.9   | 24.6                  | 26.6  | 26.0  | 25.7    |
| 1904   | -18.2                 | -18.5 | -16.7 | -17.8   | 26.1                  | 26.6  | 25.9  | 26.2    |
| 1906   | -17.2                 | -16.6 | -17.4 | -17.1   | 26.2                  | 26.7  | 25.1  | 26.0    |
| 1908   | -16.9                 | -16.1 | -17.4 | -16.8   | 25.9                  | 27.2  | 26.1  | 26.4    |
| 1910   | -16.3                 | -16.0 | -16.0 | -16.1   | 25.9                  | 26.6  | 26.0  | 26.1    |
| 1912   | -16.5                 | -16.1 | -15.5 | -16.0   | 25.6                  | 26.7  | 26.6  | 26.3    |
| 1914   | -16.4                 | -16.6 | -16.5 | -16.5   | 25.7                  | 26.6  | 26.2  | 26.2    |
| 1916   | -16.9                 | -16.3 | -16.8 | -16.6   | 25.0                  | 25.8  | 25.6  | 25.5    |
| 1918   | -16.4                 | -16.2 | -16.7 | -16.4   | 26.0                  | 26.5  | 26.5  | 26.3    |
| 1920   | -16.7                 | -16.2 | -17.2 | -16.7   | 25.5                  | 26.3  | 25.5  | 25.8    |
| 1922   | -16.7                 | -18.8 | -17.0 | -17.5   | 25.4                  | 26.6  | 25.3  | 25.8    |
| 1924   | -16.8                 | -16.0 | -17.2 | -16.6   | 24.9                  | 26.0  | 25.0  | 25.3    |
| 1926   | -17.0                 | -16.7 | -17.3 | -17.0   | 25.2                  | 25.1  | 25.6  | 25.3    |
| 1928   | -17.4                 | -16.4 | -18.1 | -17.3   | 25.2                  | 25.8  | 25.1  | 25.3    |
| 1930   | -17.1                 | -16.6 | -17.4 | -17.0   | 25.0                  | 25.9  | 25.0  | 25.3    |
| 1932   | -17.1                 | -16.4 | -16.7 | -16.7   | 25.5                  | 26.3  | 26.4  | 26.0    |
| 1934   | -17.1                 | -15.0 | -16.2 | -16.1   | 25.3                  | 26.4  | 25.9  | 25.9    |
| 1936   | -16.5                 | -15.4 | -16.5 | -16.1   | 24.3                  | 26.0  | 26.3  | 25.5    |
| 1938   | -16.6                 | -16.2 | -17.2 | -16.6   | 25.0                  | 25.8  | 25.8  | 25.5    |
| 1940   | -16.5                 | -16.1 | -16.5 | -16.4   | 25.3                  | 26.2  | 26.4  | 26.0    |
| 1942   | -16.3                 | -16.3 | -16.5 | -16.4   | 24.8                  | 25.1  | 24.3  | 24.7    |

| Années | $\delta^{13}\text{C}$ |       |       |         | $\delta^{18}\text{O}$ |       |       |         |
|--------|-----------------------|-------|-------|---------|-----------------------|-------|-------|---------|
|        | BG-16                 | BG-20 | BG-26 | Moyenne | BG-16                 | BG-20 | BG-26 | Moyenne |
| 1944   | -16.4                 | -15.8 | -16.3 | -16.2   | 25.3                  | 25.8  | 25.8  | 25.6    |
| 1946   | -16.7                 | -15.6 | -16.1 | -16.2   | 26.4                  | 26.8  | 26.2  | 26.5    |
| 1948   | -16.5                 | -15.5 | -16.3 | -16.1   | 24.9                  | 26.1  | 23.9  | 25.0    |
| 1950   | -16.4                 | -16.1 | -16.1 | -16.2   | 24.7                  | 25.5  | 23.6  | 24.6    |
| 1952   | -16.6                 | -17.2 | -16.4 | -16.7   | 25.1                  | 26.7  | 26.2  | 26.0    |
| 1954   | -16.5                 | -15.8 | -16.8 | -16.4   | 24.9                  | 26.8  | 26.1  | 25.9    |
| 1956   | -16.2                 | -16.4 | -16.6 | -16.4   | 25.3                  | 25.9  | 25.9  | 25.7    |
| 1958   | -16.1                 | -16.0 | -16.6 | -16.2   | 24.9                  | 25.8  | 26.0  | 25.6    |
| 1960   | -16.2                 | -16.0 | -16.9 | -16.4   | 24.9                  | 25.7  | 26.4  | 25.7    |
| 1962   | -15.5                 | -15.5 | -16.1 | -15.7   | 24.5                  | 26.2  | 25.3  | 25.3    |
| 1964   | -16.3                 | -15.8 | -15.1 | -15.7   | 26.2                  | 26.1  | 25.8  | 26.0    |
| 1966   | -16.0                 | -14.3 | -15.1 | -15.2   | 25.9                  | 26.1  | 25.4  | 25.8    |
| 1968   | -16.1                 | -16.0 | -15.9 | -16.0   | 24.7                  | 25.7  | 25.1  | 25.2    |
| 1970   | -16.2                 | -15.9 | -15.6 | -15.9   | 24.4                  | 25.8  | 24.9  | 25.0    |
| 1972   | -16.3                 | -16.2 | -16.5 | -16.3   | 24.4                  | 25.8  | 25.1  | 25.1    |
| 1974   | -16.4                 | -16.2 | -15.7 | -16.1   | 24.5                  | 25.3  | 24.9  | 24.9    |
| 1976   | -16.0                 | -16.5 | -15.8 | -16.1   | 25.2                  | 25.0  | 25.3  | 25.2    |
| 1978   | -15.0                 | -15.8 | -16.0 | -15.6   | 24.4                  | 25.5  | 25.6  | 25.2    |
| 1980   | -16.0                 | -16.6 | -16.3 | -16.3   | 24.8                  | 25.1  | 25.4  | 25.1    |
| 1982   | -15.8                 | -15.3 | -15.6 | -15.6   | 24.9                  | 26.0  | 25.5  | 25.5    |
| 1984   | -16.1                 | -16.0 | -15.4 | -15.8   | 26.0                  | 25.1  | 25.2  | 25.4    |
| 1986   | -16.1                 | -15.4 | -15.6 | -15.7   | 24.9                  | 25.9  | 25.2  | 25.3    |
| 1988   | -15.8                 | -15.2 | -14.6 | -15.2   | 24.6                  | 25.6  | 25.0  | 25.1    |
| 1990   | -15.9                 | -15.3 | -14.8 | -15.4   | 26.3                  | 26.1  | 25.7  | 26.0    |
| 1992   | -16.5                 | -16.3 | -15.4 | -16.1   | 24.6                  | 25.4  | 24.8  | 25.0    |
| 1994   | -16.3                 | -15.8 | -15.4 | -15.9   | 25.3                  | 24.3  | 25.1  | 24.9    |
| 1996   | -16.0                 | -15.8 | -14.7 | -15.5   | 24.2                  | 25.1  | 25.7  | 25.0    |
| 1998   | -16.1                 | -15.7 | -14.6 | -15.5   | 26.1                  | 25.7  | 26.9  | 26.2    |
| 2000   | -16.2                 | -16.8 | -14.7 | -15.9   | 24.3                  | 25.4  | 25.2  | 25.0    |
| 2002   | -16.5                 | -15.3 | -13.7 | -15.2   | 25.0                  | 25.5  | 24.7  | 25.1    |
| 2004   | -16.5                 | -15.1 |       | -15.8   | 25.0                  | 26.5  |       | 25.8    |
| 2006   | -14.3                 | -14.9 |       | -14.6   |                       | 26.1  |       | 26.1    |

Tableau 17. Valeurs  $\delta^{15}\text{N}$  et concentrations en azote dans les hêtres du site de la Baie-Georgienne.

| Années | $\delta^{15}\text{N}$ |       |       |         | [N]   |       |       |         |
|--------|-----------------------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|---------|
|        | BG-16                 | BG-20 | BG-26 | Moyenne | BG-16 | BG-20 | BG-26 | Moyenne |
| 1880   |                       | -0.4  | 2.9   | 1.3     |       | 0.102 | 0.115 | 0.108   |
| 1882   | 0.0                   | -1.1  | 0.2   | -0.3    | 0.116 | 0.097 | 0.109 | 0.107   |
| 1884   | 1.0                   | -0.7  | 0.5   | 0.3     | 0.112 | 0.098 | 0.134 | 0.115   |
| 1886   | 0.6                   | -0.5  | 0.7   | 0.3     | 0.111 | 0.095 | 0.113 | 0.107   |
| 1888   | -0.4                  | -0.1  | -0.3  | -0.2    | 0.083 | 0.094 | 0.090 | 0.089   |
| 1890   | 0.0                   | 0.3   | 0.0   | 0.1     | 0.097 | 0.085 | 0.101 | 0.094   |
| 1892   |                       | -1.4  | -0.7  | -1.0    |       | 0.080 | 0.105 | 0.092   |
| 1894   |                       | -0.1  | 0.3   | 0.1     |       | 0.081 | 0.142 | 0.112   |
| 1896   | -1.3                  | -1.0  | 1.1   | -0.4    | 0.098 | 0.075 | 0.141 | 0.105   |
| 1898   | 0.2                   | -0.2  | 0.8   | 0.3     | 0.101 | 0.085 | 0.144 | 0.110   |
| 1900   | -0.3                  | -0.4  | 2.9   | 0.7     | 0.095 | 0.078 | 0.138 | 0.104   |
| 1902   | 0.0                   | -0.7  | 1.1   | 0.1     | 0.111 | 0.081 | 0.135 | 0.109   |
| 1904   | 0.4                   | -0.8  | 1.0   | 0.2     | 0.113 | 0.086 | 0.111 | 0.103   |
| 1906   | -0.5                  | 0.6   | -1.2  | -0.4    | 0.082 | 0.094 | 0.094 | 0.090   |



| Années | $\delta^{15}\text{N}$ |       |       |         | [N]   |       |       |         |
|--------|-----------------------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|---------|
|        | BG-16                 | BG-20 | BG-26 | Moyenne | BG-16 | BG-20 | BG-26 | Moyenne |
| 1908   | -0.5                  | -0.1  | -1.1  | -0.6    | 0.079 | 0.090 | 0.087 | 0.086   |
| 1910   | -0.2                  | -0.7  | -1.6  | -0.9    | 0.097 | 0.094 | 0.104 | 0.098   |
| 1912   | -0.4                  | 0.8   | -2.0  | -0.5    | 0.091 | 0.091 | 0.088 | 0.090   |
| 1914   | 0.1                   | 0.7   | -0.9  | 0.0     | 0.079 | 0.069 | 0.085 | 0.078   |
| 1916   | 0.4                   | 0.5   | -0.6  | 0.1     | 0.074 | 0.071 | 0.112 | 0.086   |
| 1918   | 0.2                   | 1.3   | 0.5   | 0.7     | 0.092 | 0.087 | 0.106 | 0.095   |
| 1920   | 0.2                   | -1.1  | 1.0   | 0.0     | 0.094 | 0.068 | 0.099 | 0.087   |
| 1922   | 0.1                   | 0.7   | -0.1  | 0.3     | 0.100 | 0.066 | 0.096 | 0.087   |
| 1924   | 0.3                   | -0.5  | 0.6   | 0.1     | 0.089 | 0.071 | 0.103 | 0.088   |
| 1926   | -0.7                  | 2.9   | 0.1   | 0.8     | 0.068 | 0.073 | 0.085 | 0.076   |
| 1928   | -0.2                  | -2.0  | 0.3   | -0.6    | 0.068 | 0.071 | 0.077 | 0.072   |
| 1930   | 0.1                   | 0.1   | -1.0  | -0.2    | 0.077 | 0.064 | 0.075 | 0.072   |
| 1932   | -0.8                  | 0.1   | -1.0  | -0.6    | 0.085 | 0.066 | 0.076 | 0.075   |
| 1934   | 1.6                   | -0.8  | 0.5   | 0.4     | 0.087 | 0.060 | 0.084 | 0.077   |
| 1936   | -0.7                  | 1.1   | 0.6   | 0.3     | 0.087 | 0.060 | 0.093 | 0.080   |
| 1938   | 0.0                   | 0.5   | -0.3  | 0.1     | 0.088 | 0.061 | 0.084 | 0.078   |
| 1940   | -0.9                  | 0.3   | 2.2   | 0.5     | 0.084 | 0.062 | 0.086 | 0.077   |
| 1942   | 0.5                   | -1.6  | 0.0   | -0.4    | 0.083 | 0.063 | 0.083 | 0.076   |
| 1944   | -0.3                  | -0.3  | 0.2   | -0.1    | 0.078 | 0.068 | 0.090 | 0.079   |
| 1946   | -0.4                  | -2.1  | 0.0   | -0.9    | 0.070 | 0.070 | 0.073 | 0.071   |
| 1948   | -0.4                  | 0.1   | 0.3   | 0.0     | 0.067 | 0.069 | 0.076 | 0.071   |
| 1950   | -0.1                  | 0.9   | 0.0   | 0.3     | 0.077 | 0.065 | 0.082 | 0.075   |
| 1952   | -0.9                  | 0.4   | 0.6   | 0.1     | 0.083 | 0.067 | 0.083 | 0.078   |
| 1954   | -0.2                  | -0.6  | 0.2   | -0.2    | 0.080 | 0.062 | 0.078 | 0.074   |
| 1956   | -0.7                  | 0.7   | 1.1   | 0.4     | 0.090 | 0.067 | 0.090 | 0.082   |
| 1958   | -1.4                  | 1.4   | 1.0   | 0.4     | 0.101 | 0.068 | 0.095 | 0.088   |
| 1960   | -0.5                  |       | 1.5   | 0.5     | 0.093 |       | 0.089 | 0.091   |
| 1962   | -0.6                  | 0.1   | 0.0   | -0.2    | 0.088 | 0.064 | 0.088 | 0.080   |
| 1964   | -0.4                  | -0.6  | 0.3   | -0.2    | 0.083 | 0.072 | 0.085 | 0.080   |
| 1966   | -0.7                  | -0.4  | 0.2   | -0.3    | 0.068 | 0.080 | 0.068 | 0.072   |
| 1968   | -1.2                  | -1.1  | -0.3  | -0.9    | 0.068 | 0.077 | 0.066 | 0.070   |
| 1970   | -1.4                  | 0.1   | -0.3  | -0.5    | 0.068 | 0.067 | 0.071 | 0.069   |
| 1972   | -2.4                  | -1.1  | -0.3  | -1.3    | 0.079 | 0.062 | 0.077 | 0.073   |
| 1974   | 1.3                   | 0.2   | -0.2  | 0.5     | 0.078 | 0.073 | 0.077 | 0.076   |
| 1976   | -1.0                  | -0.4  | 0.1   | -0.4    | 0.085 | 0.075 | 0.085 | 0.081   |
| 1978   | -2.7                  | -0.2  | -1.6  | -1.5    | 0.093 | 0.072 | 0.085 | 0.083   |
| 1980   | -0.9                  | -2.1  | 0.9   | -0.7    | 0.090 | 0.068 | 0.085 | 0.081   |
| 1982   | -0.9                  | -0.4  | 0.3   | -0.3    | 0.084 | 0.067 | 0.088 | 0.080   |
| 1984   | 0.3                   | -1.1  | 0.6   | -0.1    | 0.084 | 0.078 | 0.092 | 0.085   |
| 1986   | -1.0                  | -1.1  | -0.3  | -0.8    | 0.084 | 0.081 | 0.078 | 0.081   |
| 1988   | 0.0                   | -0.6  | -0.3  | -0.3    | 0.090 | 0.086 | 0.089 | 0.088   |
| 1990   | -0.9                  | -0.5  | -0.5  | -0.6    | 0.093 | 0.077 | 0.091 | 0.087   |
| 1992   | -0.8                  | -0.2  | -0.4  | -0.5    | 0.094 | 0.075 | 0.098 | 0.089   |
| 1994   | -0.5                  | 0.0   | 0.3   | -0.1    | 0.084 | 0.075 | 0.092 | 0.084   |
| 1996   | -0.1                  | -0.3  | -1.2  | -0.5    | 0.092 | 0.085 | 0.100 | 0.093   |
| 1998   | -1.3                  | 1.2   | 0.3   | 0.1     | 0.103 | 0.094 | 0.098 | 0.098   |
| 2000   | -0.8                  | -1.4  | -0.2  | -0.8    | 0.100 | 0.076 | 0.090 | 0.089   |
| 2002   | -0.7                  | 2.0   | 0.6   | 0.7     | 0.119 | 0.089 | 0.125 | 0.111   |
| 2004   | -0.5                  | -0.9  |       | -0.7    | 0.139 | 0.115 |       | 0.127   |
| 2006   | 0.2                   |       |       | 0.2     |       | 0.109 |       | 0.109   |

**Tableau 18.** Valeurs isotopiques du plomb et rapports Ca/Mn et Ca/Al dans les hêtres du site de la Baie-Georgienne. Les analyses ont été réalisées sur la combinaison dans les cernes de mêmes années des trois arbres étudiés.

| Années | [Al]<br>(ppm) | [Ca]<br>(ppm) | [Mn]<br>(ppm) | [Cu]<br>(ppb) | [Zn]<br>(ppb) | [As]<br>(ppb) | [Mo]<br>(ppb) | [Cd]<br>(ppb) | [Sb]<br>(ppb) | [Tl]<br>(ppb) | [Pb]<br>(ppb) |
|--------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 1880   | 1.36          | 964.25        | 34.09         | 1110.10       | 9.20          | 3.95          | 22.18         | 36.90         | 3.58          | 0.79          | 24.93         |
| 1882   | 0.98          | 838.19        | 29.66         | 978.61        | 7.53          | 2.71          | 10.76         | 32.02         | 1.79          | 0.75          | 15.23         |
| 1884   | 1.04          | 731.07        | 25.41         | 1047.08       | 8.41          | 2.51          | 14.60         | 33.20         | 1.90          | 0.79          | 22.13         |
| 1886   | 0.76          | 707.42        | 25.21         | 887.94        | 7.38          | 3.50          | 12.15         | 31.98         | 2.04          | 0.68          | 16.88         |
| 1888   | 0.65          | 631.55        | 22.18         | 824.75        | 6.21          | 2.02          | 9.45          | 29.55         | 1.44          | 0.65          | 16.99         |
| 1890   | 0.71          | 702.68        | 24.40         | 950.54        | 7.82          | 2.26          | 17.71         | 30.63         | 1.66          | 0.72          | 14.74         |
| 1892   | 0.69          | 599.46        | 20.12         | 831.08        | 4.76          | 2.11          | 9.19          | 26.44         | 1.55          | 0.75          | 13.63         |
| 1894   | 4.76          | 690.55        | 22.91         | 930.65        | 4.36          | 3.09          | 10.23         | 34.92         | 1.77          | 0.83          | 34.09         |
| 1896   | 0.73          | 665.29        | 21.19         | 998.97        | 7.72          | 2.92          | 14.16         | 32.85         | 2.38          | 1.09          | 17.02         |
| 1898   | 1.29          | 810.33        | 27.92         | 1358.38       | 5.14          | 4.68          | 22.68         | 44.17         | 2.98          | 0.97          | 28.06         |
| 1900   | 1.37          | 910.59        | 28.41         | 1230.38       | 6.21          | 5.44          | 26.93         | 45.37         | 2.96          | 1.12          | 20.39         |
| 1902   | 2.19          | 528.43        | 21.46         | 996.36        | 4.27          | 7.20          | 39.71         | 46.32         | 2.51          | 0.93          | 22.17         |
| 1904   | 1.34          | 696.10        | 21.29         | 1335.60       | 4.85          | 3.45          | 23.72         | 43.86         | 2.32          | 0.79          | 25.56         |
| 1906   | 1.18          | 614.72        | 18.80         | 1192.33       | 5.12          | 5.58          | 30.72         | 40.43         | 2.83          | 0.75          | 25.11         |
| 1908   | 1.12          | 704.80        | 21.03         | 1527.81       | 4.26          | 5.57          | 47.36         | 45.32         | 2.83          | 0.83          | 27.57         |
| 1910   | 1.16          | 657.67        | 19.28         | 1286.14       | 4.18          | 6.01          | 33.59         | 45.82         | 2.52          | 0.83          | 34.33         |
| 1912   | 1.00          | 586.68        | 17.08         | 1018.15       | 3.50          | 4.93          | 27.33         | 39.49         | 2.04          | 0.77          | 21.63         |
| 1914   | 0.91          | 593.79        | 16.83         | 987.87        | 3.14          | 4.25          | 26.19         | 45.44         | 2.14          | 0.75          | 18.10         |
| 1916   | 0.70          | 568.06        | 16.59         | 903.74        | 3.66          | 3.68          | 28.25         | 40.37         | 2.03          | 0.70          | 22.86         |
| 1918   | 0.60          | 542.41        | 15.95         | 920.11        | 2.91          | 3.76          | 19.01         | 44.33         | 1.70          | 0.73          | 19.53         |
| 1920   | 2.15          | 517.49        | 16.84         | 1015.46       | 3.93          | 6.67          | 29.02         | 58.85         | 2.20          | 0.87          | 32.67         |
| 1922   | 0.72          | 557.27        | 15.82         | 892.89        | 3.09          | 3.80          | 17.83         | 60.89         | 1.77          | 0.82          | 30.46         |
| 1924   | 1.22          | 555.22        | 15.86         | 837.03        | 3.23          | 4.54          | 27.61         | 56.86         | 1.85          | 0.78          | 23.29         |
| 1926   | 0.71          | 495.62        | 13.41         | 792.95        | 2.97          | 2.72          | 12.77         | 57.39         | 1.29          | 0.66          | 25.86         |
| 1928   | 1.77          | 549.45        | 15.26         | 958.99        | 3.41          | 3.58          | 21.34         | 71.97         | 1.69          | 0.80          | 42.02         |
| 1930   | 1.17          | 544.98        | 14.31         | 922.13        | 3.27          | 2.98          | 17.28         | 62.01         | 1.86          | 0.78          | 33.14         |
| 1932   | 0.88          | 511.91        | 13.25         | 832.66        | 3.57          | 2.75          | 12.20         | 62.66         | 1.46          | 0.72          | 40.91         |
| 1934   | 0.68          | 591.93        | 15.00         | 919.75        | 3.91          | 3.95          | 22.60         | 71.52         | 1.90          | 0.92          | 51.39         |
| 1936   | 0.74          | 572.33        | 14.35         | 943.92        | 3.93          | 4.63          | 20.49         | 74.73         | 2.18          | 0.82          | 61.58         |
| 1938   | 0.72          | 473.06        | 10.94         | 816.04        | 3.23          | 2.50          | 12.92         | 63.27         | 1.64          | 0.68          | 52.70         |
| 1940   | 0.82          | 469.97        | 11.14         | 842.18        | 3.32          | 2.27          | 12.31         | 57.70         | 1.46          | 0.74          | 51.80         |
| 1942   | 0.61          | 496.30        | 11.07         | 831.54        | 2.98          | 2.50          | 11.27         | 64.24         | 1.31          | 0.77          | 57.98         |
| 1944   | 1.09          | 584.01        | 13.87         | 957.23        | 3.35          | 3.78          | 19.76         | 76.89         | 2.49          | 0.95          | 77.90         |
| 1946   | 0.77          | 555.89        | 12.55         | 882.24        | 2.71          | 2.90          | 12.39         | 66.56         | 1.48          | 0.86          | 69.15         |
| 1948   | 0.79          | 493.55        | 10.74         | 767.94        | 2.31          | 2.65          | 16.67         | 53.70         | 1.64          | 0.81          | 64.97         |
| 1950   | 1.12          | 545.15        | 12.53         | 882.99        | 2.72          | 2.71          | 15.60         | 67.31         | 2.21          | 0.90          | 90.55         |
| 1952   | 1.67          | 426.51        | 10.42         | 802.85        | 2.38          | 3.14          | 16.06         | 58.22         | 1.50          | 0.83          | 76.92         |
| 1954   | 0.67          | 448.25        | 9.96          | 661.48        | 2.25          | 2.05          | 7.98          | 48.99         | 1.18          | 0.74          | 68.53         |
| 1956   | 0.81          | 554.85        | 11.57         | 872.61        | 2.38          | 2.41          | 12.88         | 57.06         | 2.04          | 0.98          | 113.66        |
| 1958   | 0.58          | 530.23        | 10.72         | 785.13        | 2.14          | 3.27          | 13.57         | 57.15         | 1.59          | 1.05          | 104.36        |
| 1960   | 0.84          | 559.29        | 12.05         | 798.43        | 2.44          | 3.14          | 13.70         | 59.52         | 1.56          | 1.26          | 103.54        |
| 1962   | 0.66          | 584.65        | 12.18         | 778.86        | 2.32          | 2.32          | 9.66          | 50.80         | 1.44          | 1.15          | 105.09        |
| 1964   | 0.67          | 635.78        | 12.26         | 803.70        | 3.08          | 4.50          | 13.62         | 48.04         | 1.71          | 1.27          | 84.40         |
| 1966   | 1.04          | 758.21        | 14.06         | 1045.31       | 3.59          | 5.23          | 20.98         | 62.35         | 2.57          | 1.82          | 113.12        |
| 1968   | 1.73          | 524           | 10.87         | 878.37        | 3.55          | 6.34          | 20.71         | 50.49         | 2.45          | 1.51          | 136.18        |
| 1970   | 0.78          | 516           | 11.18         | 781.44        | 2.96          | 3.22          | 18.39         | 42.06         | 1.85          | 1.49          | 117.66        |
| 1972   | 0.89          | 555           | 11.81         | 855.17        | 3.74          | 3.01          | 13.08         | 44.41         | 1.90          | 1.37          | 118.25        |
| 1974   | 0.85          | 556           | 11.17         | 808.52        | 3.52          | 2.22          | 9.12          | 36.18         | 1.42          | 1.15          | 96.16         |
| 1976   | 0.75          | 540           | 13.05         | 860.05        | 3.57          | 2.55          | 11.53         | 39.47         | 1.90          | 1.34          | 116.06        |
| 1978   | 0.82          | 518           | 11.22         | 871.76        | 3.09          | 2.74          | 11.50         | 38.51         | 1.55          | 1.21          | 94.42         |

| Années | [Al]  | [Ca]  | [Mn]  | [Cu]    | [Zn]  | [As]  | [Mo]  | [Cd]  | [Sb]  | [Tl]  | [Pb]   |
|--------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
|        | (ppm) | (ppm) | (ppm) | (ppb)   | (ppb) | (ppb) | (ppb) | (ppb) | (ppb) | (ppb) | (ppb)  |
| 1980   | 0.99  | 540   | 13.63 | 932.22  | 3.37  | 2.90  | 20.70 | 37.34 | 1.80  | 1.59  | 154.41 |
| 1982   | 1.16  | 493   | 12.73 | 906.06  | 3.45  | 3.27  | 15.40 | 42.42 | 1.55  | 1.63  | 129.85 |
| 1984   | 0.77  | 420   | 12.45 | 930.94  | 3.30  | 3.83  | 30.54 | 30.39 | 2.03  | 1.48  | 109.28 |
| 1986   | 1.50  | 458   | 11.74 | 929.49  | 3.52  | 3.61  | 24.93 | 32.04 | 1.73  | 1.50  | 105.68 |
| 1988   | 0.95  | 520   | 13.08 | 958.91  | 3.06  | 3.15  | 18.97 | 29.82 | 1.63  | 1.61  | 91.85  |
| 1990   | 1.45  | 446   | 12.23 | 1029.89 | 6.58  | 4.81  | 29.98 | 30.26 | 2.40  | 1.71  | 113.75 |
| 1992   | 0.85  | 506   | 10.99 | 941.15  | 3.67  | 3.25  | 15.63 | 27.98 | 1.35  | 1.68  | 101.52 |
| 1994   | 0.74  | 545   | 11.19 | 984.10  | 4.34  | 2.12  | 10.05 | 27.23 | 1.26  | 1.90  | 104.48 |
| 1996   | 2.08  | 486   | 11.30 | 1073.62 | 4.52  | 4.25  | 24.85 | 27.20 | 1.66  | 5.56  | 89.41  |
| 1998   | 0.85  | 507   | 10.94 | 966.75  | 4.28  | 2.48  | 12.17 | 19.65 | 1.46  | 1.91  | 71.71  |
| 2000   | 1.08  | 480   | 11.11 | 1062.22 | 4.96  | 2.75  | 14.53 | 20.18 | 1.55  | 1.98  | 53.82  |
| 2002   | 0.91  | 480   | 12.29 | 1224.37 | 6.95  | 3.76  | 32.36 | 19.39 | 2.01  | 2.77  | 51.24  |
| 2004   | 1.08  | 385   | 16.01 | 1438.32 | 7.73  | 5.47  | 37.16 | 19.01 | 3.33  | 3.68  | 61.48  |
| 2006   | 3.62  | 383   | 16.36 | 1622.60 | 10.32 | 5.70  | 44.53 | 20.44 | 3.40  | 5.25  | 44.05  |

**Tableau 19.** Valeurs isotopiques du plomb et rapports Ca/Mn et Ca/Al dans les hêtres du site de la Baie-Georgienne. Les analyses ont été réalisées sur la combinaison dans les cernes de mêmes années des trois arbres étudiés.

| Années | $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ | Ca/Mn | Ca/Al | Années | $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ | Ca/Mn | Ca/Al |
|--------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------|-------|--------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------|-------|
| 1880   | 0.052                             | 2.074                             | 1.182                             | 28.3  | 707   | 1944   | 0.053                             | 2.053                             | 1.198                             | 42.1  | 536   |
| 1882   | 0.051                             | 2.051                             | 1.210                             | 28.3  | 855   | 1946   | 0.053                             | 2.060                             | 1.194                             | 44.3  | 719   |
| 1884   | 0.052                             | 2.059                             | 1.201                             | 28.8  | 706   | 1948   | 0.053                             | 2.067                             | 1.187                             | 46.0  | 622   |
| 1886   | 0.051                             | 2.049                             | 1.205                             | 28.1  | 927   | 1950   | 0.053                             | 2.061                             | 1.192                             | 43.5  | 489   |
| 1888   | 0.052                             | 2.061                             | 1.204                             | 28.5  | 968   | 1952   | 0.054                             | 2.066                             | 1.188                             | 41.0  | 255   |
| 1890   | 0.050                             | 2.047                             | 1.215                             | 28.8  | 994   | 1954   | 0.053                             | 2.053                             | 1.196                             | 45.0  | 669   |
| 1892   | 0.051                             | 2.051                             | 1.208                             | 29.8  | 870   | 1956   | 0.053                             | 2.063                             | 1.194                             | 48.0  | 683   |
| 1894   |                                   |                                   |                                   | 30.1  | 145   | 1958   | 0.053                             | 2.058                             | 1.190                             | 49.5  | 919   |
| 1896   | 0.050                             | 2.053                             | 1.207                             | 31.4  | 910   | 1960   | 0.053                             | 2.061                             | 1.193                             | 46.4  | 666   |
| 1898   | 0.052                             | 2.077                             | 1.186                             | 29.0  | 627   | 1962   | 0.054                             | 2.060                             | 1.191                             | 48.0  | 879   |
| 1900   | 0.049                             | 2.061                             | 1.198                             | 32.1  | 663   | 1964   | 0.053                             | 2.066                             | 1.188                             | 51.8  | 946   |
| 1902   | 0.050                             | 2.058                             | 1.199                             | 24.6  | 241   | 1966   | 0.053                             | 2.062                             | 1.191                             | 53.9  | 730   |
| 1904   | 0.052                             | 2.070                             | 1.189                             | 32.7  | 519   | 1968   | 0.054                             | 2.067                             | 1.188                             | 45.5  | 286   |
| 1906   | 0.050                             | 2.063                             | 1.194                             | 32.7  | 520   | 1970   | 0.053                             | 2.062                             | 1.189                             | 51.1  | 731   |
| 1908   | 0.049                             | 2.070                             | 1.196                             | 33.5  | 626   | 1972   | 0.053                             | 2.056                             | 1.193                             | 55.9  | 740   |
| 1910   | 0.050                             | 2.061                             | 1.193                             | 34.1  | 569   | 1974   | 0.053                             | 2.063                             | 1.190                             | 53.0  | 699   |
| 1912   | 0.050                             | 2.063                             | 1.197                             | 34.3  | 584   | 1976   | 0.054                             | 2.057                             | 1.189                             | 52.7  | 921   |
| 1914   | 0.049                             | 2.046                             | 1.207                             | 35.3  | 652   | 1978   | 0.053                             | 2.062                             | 1.190                             | 51.6  | 704   |
| 1916   | 0.051                             | 2.066                             | 1.186                             | 34.2  | 810   | 1980   | 0.053                             | 2.065                             | 1.189                             | 43.0  | 594   |
| 1918   | 0.051                             | 2.054                             | 1.202                             | 34.0  | 906   | 1982   |                                   |                                   |                                   | 49.6  | 542   |
| 1920   | 0.052                             | 2.065                             | 1.191                             | 30.7  | 241   | 1984   | 0.053                             | 2.059                             | 1.190                             | 45.3  | 737   |
| 1922   | 0.052                             | 2.056                             | 1.198                             | 35.2  | 771   | 1986   | 0.053                             | 2.061                             | 1.191                             | 39.8  | 311   |
| 1924   | 0.050                             | 2.041                             | 1.209                             | 35.0  | 455   | 1988   | 0.053                             | 2.066                             | 1.190                             | 45.0  | 619   |
| 1926   | 0.051                             | 2.048                             | 1.207                             | 36.9  | 698   | 1990   | 0.053                             | 2.063                             | 1.191                             | 44.6  | 377   |
| 1928   | 0.052                             | 2.048                             | 1.205                             | 36.0  | 310   | 1992   | 0.053                             | 2.057                             | 1.192                             | 47.5  | 614   |
| 1930   | 0.052                             | 2.054                             | 1.204                             | 38.1  | 464   | 1994   | 0.054                             | 2.060                             | 1.191                             | 51.7  | 779   |
| 1932   | 0.053                             | 2.044                             | 1.206                             | 38.6  | 580   | 1996   | 0.053                             | 2.054                             | 1.194                             | 40.9  | 222   |
| 1934   | 0.052                             | 2.052                             | 1.200                             | 39.5  | 869   | 1998   | 0.053                             | 2.062                             | 1.186                             | 47.8  | 619   |
| 1936   | 0.052                             | 2.056                             | 1.198                             | 39.9  | 773   | 2000   | 0.053                             | 2.061                             | 1.186                             | 45.7  | 469   |
| 1938   | 0.053                             | 2.055                             | 1.199                             | 43.2  | 653   | 2002   | 0.052                             | 2.071                             | 1.184                             | 50.3  | 681   |
| 1940   | 0.053                             | 2.050                             | 1.202                             | 42.2  | 574   | 2004   | 0.052                             | 2.064                             | 1.194                             | 34.3  | 510   |
| 1942   | 0.053                             | 2.060                             | 1.196                             | 44.8  | 809   | 2006   | 0.050                             | 2.065                             | 1.183                             | 32.8  | 148   |

**Tableau 20.** Largeur de cernes et croissance radiale indiquée des hêtres du site de Baie-Georgienne. La colonne intitulée « moyenne » représente la moyenne des trois arbres ayant servi pour les études dendrogéochimiques et celle intitulée « site » correspond aux données moyennes des 11 arbres ayant servi à l'étude dendrochronologique.

| Années | Largeur de cernes (mm) |       |       |         |      | Croissance radiale indiquée (cm <sup>2</sup> ) |       |       |         |       |
|--------|------------------------|-------|-------|---------|------|--|-------|-------|---------|-------|
|        | BG-16                  | BG-20 | BG-26 | Moyenne | Site | BG-16  | BG-20 | BG-26 | Moyenne | Site  |
| 1870   |                        |       | 0.80  | 0.80    | 0.84 |  |       |       |         |       |
| 1871   |                        |       | 1.10  | 1.10    | 0.69 |  |       |       |         |       |
| 1872   |                        |       | 2.16  | 2.16    | 0.96 |  |       |       |         |       |
| 1873   |                        |       | 2.29  | 2.29    | 1.12 |  |       |       |         |       |
| 1874   |                        | 0.84  | 1.52  | 1.18    | 1.05 |  |       |       |         |       |
| 1875   |                        | 1.04  | 1.70  | 1.37    | 1.16 |  |       |       |         |       |
| 1876   |                        | 1.17  | 2.11  | 1.64    | 1.36 |  |       |       |         |       |
| 1877   |                        | 1.09  | 1.73  | 1.41    | 0.94 |  |       |       |         |       |
| 1878   |                        | 0.70  | 1.78  | 1.24    | 0.96 |  |       |       |         |       |
| 1879   |                        | 0.92  | 1.15  | 1.04    | 0.90 |  |       |       |         | 1.12  |
| 1880   |                        | 0.82  | 0.77  | 0.79    | 0.92 |  |       |       |         | 1.52  |
| 1881   |                        | 0.95  | 0.59  | 0.77    | 0.83 |  |       |       |         | 0.86  |
| 1882   |                        | 0.63  | 1.02  | 0.83    | 0.90 |  |       |       |         | 1.54  |
| 1883   |                        | 0.85  | 0.72  | 0.79    | 0.83 |  |       |       |         | 1.50  |
| 1884   |                        | 1.33  | 0.30  | 0.81    | 0.77 |  |       |       |         | 1.20  |
| 1885   |                        | 1.27  | 0.51  | 0.89    | 0.99 |  |       |       |         | 1.96  |
| 1886   |                        | 1.25  | 0.76  | 1.01    | 1.05 |  |       |       |         | 2.21  |
| 1887   |                        | 1.38  | 0.30  | 0.84    | 0.78 |  | 1.18  |       | 1.18    | 1.30  |
| 1888   |                        | 1.43  | 0.80  | 1.12    | 0.87 |  | 1.34  |       | 1.34    | 1.34  |
| 1889   |                        | 1.38  | 0.55  | 0.96    | 0.96 |  | 1.41  |       | 1.41    | 1.90  |
| 1890   |                        | 1.42  | 0.46  | 0.94    | 0.91 |  | 1.59  |       | 1.59    | 1.82  |
| 1891   |                        | 1.30  | 0.68  | 0.99    | 0.81 |  | 1.56  | 1.05  | 1.30    | 1.37  |
| 1892   |                        | 1.08  | 0.80  | 0.94    | 0.78 |  | 1.37  | 1.27  | 1.32    | 1.51  |
| 1893   |                        | 0.92  | 0.55  | 0.73    | 0.84 |  | 1.23  | 0.90  | 1.06    | 1.42  |
| 1894   |                        | 0.94  | 0.34  | 0.64    | 0.70 |  | 1.32  | 0.56  | 0.94    | 1.27  |
| 1895   |                        | 0.77  | 0.25  | 0.51    | 0.59 |  | 1.12  | 0.42  | 0.77    | 0.88  |
| 1896   |                        | 1.36  | 0.72  | 1.04    | 0.95 |  | 2.07  | 1.23  | 1.65    | 1.86  |
| 1897   |                        | 1.50  | 0.72  | 1.11    | 1.30 |  | 2.40  | 1.26  | 1.83    | 2.26  |
| 1898   |                        | 1.28  | 0.72  | 1.00    | 1.27 |  | 2.16  | 1.29  | 1.73    | 2.23  |
| 1899   |                        | 1.59  | 0.53  | 1.06    | 1.13 |  | 2.85  | 0.97  | 1.91    | 2.16  |
| 1900   |                        | 1.89  | 1.74  | 1.81    | 2.17 |  | 3.59  | 3.31  | 3.45    | 3.48  |
| 1901   |                        | 1.97  | 4.23  | 3.10    | 3.21 |  | 3.97  | 8.86  | 6.42    | 5.53  |
| 1902   | 3.49                   | 2.67  | 4.40  | 3.52    | 3.88 |  | 5.77  | 10.41 | 8.09    | 6.76  |
| 1903   | 3.35                   | 2.78  | 2.79  | 2.97    | 3.18 | 1.09   | 6.49  | 7.23  | 4.94    | 5.15  |
| 1904   | 2.79                   | 2.20  | 3.17  | 2.72    | 3.12 | 1.45   | 5.48  | 8.81  | 5.24    | 5.36  |
| 1905   | 2.51                   | 1.78  | 3.03  | 2.44    | 3.06 | 1.72   | 4.65  | 9.00  | 5.12    | 5.88  |
| 1906   | 2.45                   | 1.95  | 3.92  | 2.77    | 3.03 | 2.06   | 5.32  | 12.50 | 6.62    | 6.49  |
| 1907   | 2.25                   | 1.04  | 2.79  | 2.03    | 2.15 | 2.22   | 2.94  | 9.49  | 4.89    | 5.22  |
| 1908   | 2.41                   | 1.41  | 3.84  | 2.55    | 2.35 | 2.74   | 4.09  | 13.85 | 6.89    | 5.67  |
| 1909   | 2.52                   | 1.54  | 3.68  | 2.58    | 2.74 | 3.25   | 4.61  | 14.16 | 7.34    | 7.19  |
| 1910   | 2.01                   | 1.30  | 3.58  | 2.30    | 2.43 | 2.88   | 4.01  | 14.59 | 7.16    | 6.86  |
| 1911   | 1.94                   | 1.48  | 2.43  | 1.95    | 2.32 | 3.02   | 4.68  | 10.36 | 6.02    | 6.80  |
| 1912   | 2.44                   | 1.64  | 2.79  | 2.29    | 2.51 | 4.13   | 5.37  | 12.35 | 7.28    | 7.77  |
| 1913   | 2.52                   | 1.48  | 2.73  | 2.25    | 2.55 | 4.66   | 4.99  | 12.56 | 7.41    | 8.61  |
| 1914   | 2.64                   | 1.69  | 2.10  | 2.14    | 2.42 | 5.32   | 5.86  | 9.96  | 7.05    | 8.08  |
| 1915   | 3.08                   | 2.44  | 2.74  | 2.75    | 3.11 | 6.76   | 8.78  | 13.41 | 9.65    | 10.96 |
| 1916   | 2.93                   | 1.74  | 2.05  | 2.24    | 2.47 | 6.97   | 6.48  | 10.36 | 7.94    | 9.21  |
| 1917   | 2.32                   | 1.95  | 2.20  | 2.16    | 2.43 | 5.90   | 7.51  | 11.39 | 8.27    | 9.43  |
| 1918   | 2.12                   | 1.55  | 2.05  | 1.91    | 2.36 | 5.68   | 6.14  | 10.91 | 7.58    | 9.58  |
| 1919   | 2.11                   | 1.29  | 1.59  | 1.66    | 1.86 | 5.95   | 5.20  | 8.62  | 6.59    | 7.64  |
| 1920   | 2.51                   | 1.59  | 1.85  | 1.98    | 2.47 | 7.42   | 6.57  | 10.23 | 8.07    | 10.60 |
| 1921   | 2.45                   | 1.80  | 1.64  | 1.96    | 2.32 | 7.65   | 7.65  | 9.24  | 8.18    | 10.28 |
| 1922   | 2.03                   | 2.04  | 1.42  | 1.83    | 2.42 | 6.61   | 8.88  | 8.13  | 7.87    | 11.17 |

| Années | Largeur de cernes (mm) |       |       |         |      | Croissance radiale indiquée (cm <sup>2</sup> ) |       |       |         |       |
|--------|------------------------|-------|-------|---------|------|--|-------|-------|---------|-------|
|        | BG-16                  | BG-20 | BG-26 | Moyenne | Site | BG-16  | BG-20 | BG-26 | Moyenne | Site  |
| 1923   | 1.91                   | 1.47  | 1.36  | 1.58    | 1.90 | 6.45   | 6.56  | 7.91  | 6.97    | 9.10  |
| 1924   | 1.59                   | 1.72  | 1.31  | 1.54    | 2.10 | 5.55   | 7.88  | 7.75  | 7.06    | 10.34 |
| 1925   | 1.63                   | 1.78  | 1.08  | 1.50    | 2.08 | 5.86   | 8.33  | 6.47  | 6.89    | 10.63 |
| 1926   | 1.60                   | 1.65  | 0.94  | 1.40    | 1.89 | 5.92   | 7.92  | 5.69  | 6.51    | 9.92  |
| 1927   | 1.79                   | 1.80  | 1.17  | 1.58    | 2.11 | 6.79   | 8.82  | 7.13  | 7.58    | 11.19 |
| 1928   | 1.85                   | 1.84  | 1.31  | 1.67    | 2.24 | 7.25   | 9.21  | 8.12  | 8.19    | 12.23 |
| 1929   | 1.93                   | 1.67  | 1.38  | 1.66    | 2.40 | 7.77   | 8.57  | 8.67  | 8.34    | 13.38 |
| 1930   | 1.68                   | 1.92  | 1.25  | 1.62    | 2.18 | 6.96   | 10.07 | 7.96  | 8.33    | 12.48 |
| 1931   | 1.69                   | 2.18  | 1.06  | 1.64    | 2.26 | 7.19   | 11.70 | 6.83  | 8.57    | 13.20 |
| 1932   | 1.62                   | 2.34  | 1.09  | 1.68    | 2.34 | 7.04   | 12.90 | 7.06  | 9.00    | 13.90 |
| 1933   | 1.86                   | 2.29  | 1.04  | 1.73    | 2.46 | 8.33   | 12.92 | 6.81  | 9.35    | 14.90 |
| 1934   | 1.78                   | 1.77  | 0.85  | 1.47    | 1.88 | 8.15   | 10.21 | 5.64  | 8.00    | 11.60 |
| 1935   | 1.69                   | 2.13  | 0.81  | 1.54    | 2.14 | 7.90   | 12.59 | 5.38  | 8.63    | 13.59 |
| 1936   | 1.57                   | 1.85  | 0.83  | 1.41    | 1.80 | 7.50   | 11.12 | 5.56  | 8.06    | 11.79 |
| 1937   | 1.56                   | 1.73  | 0.81  | 1.37    | 1.80 | 7.63   | 10.65 | 5.47  | 7.91    | 11.79 |
| 1938   | 1.59                   | 2.35  | 1.06  | 1.67    | 2.13 | 7.95   | 14.71 | 7.26  | 9.97    | 14.37 |
| 1939   | 1.94                   | 2.78  | 1.30  | 2.00    | 2.59 | 9.88   | 17.87 | 8.96  | 12.24   | 17.89 |
| 1940   | 1.90                   | 1.91  | 1.10  | 1.64    | 2.09 | 9.94   | 12.54 | 7.70  | 10.06   | 14.84 |
| 1941   | 1.49                   | 1.78  | 0.66  | 1.31    | 1.82 | 7.93   | 11.93 | 4.62  | 8.16    | 13.31 |
| 1942   | 1.42                   | 2.47  | 1.23  | 1.71    | 2.34 | 7.69   | 16.85 | 8.75  | 11.09   | 17.29 |
| 1943   | 1.76                   | 2.24  | 1.01  | 1.67    | 2.30 | 9.73   | 15.62 | 7.25  | 10.87   | 17.79 |
| 1944   | 1.77                   | 2.12  | 1.09  | 1.66    | 2.18 | 9.96   | 15.05 | 7.86  | 10.96   | 16.61 |
| 1945   | 1.47                   | 1.77  | 0.66  | 1.30    | 1.87 | 8.43   | 12.81 | 4.78  | 8.68    | 14.31 |
| 1946   | 1.40                   | 1.58  | 0.96  | 1.31    | 1.81 | 8.15   | 11.57 | 7.02  | 8.91    | 14.13 |
| 1947   | 1.33                   | 1.62  | 0.81  | 1.25    | 1.94 | 7.88   | 12.02 | 5.96  | 8.62    | 15.35 |
| 1948   | 1.25                   | 1.62  | 0.85  | 1.24    | 1.99 | 7.50   | 12.24 | 6.30  | 8.68    | 16.13 |
| 1949   | 1.43                   | 1.97  | 0.74  | 1.38    | 2.01 | 8.66   | 15.10 | 5.56  | 9.77    | 16.51 |
| 1950   | 1.20                   | 1.87  | 0.62  | 1.23    | 1.99 | 7.39   | 14.57 | 4.64  | 8.87    | 16.79 |
| 1951   | 1.01                   | 1.56  | 0.59  | 1.05    | 1.42 | 6.28   | 12.32 | 4.48  | 7.69    | 12.12 |
| 1952   | 1.35                   | 1.92  | 1.10  | 1.46    | 2.02 | 8.51   | 15.32 | 8.41  | 10.74   | 17.31 |
| 1953   | 1.69                   | 2.24  | 1.00  | 1.64    | 2.30 | 10.80  | 18.15 | 7.71  | 12.22   | 20.21 |
| 1954   | 1.60                   | 2.06  | 0.94  | 1.53    | 2.12 | 10.39  | 16.99 | 7.26  | 11.55   | 19.05 |
| 1955   | 1.26                   | 1.98  | 0.63  | 1.29    | 1.99 | 8.31   | 16.56 | 4.93  | 9.93    | 18.19 |
| 1956   | 1.30                   | 2.25  | 0.44  | 1.33    | 1.88 | 8.64   | 19.13 | 3.46  | 10.41   | 17.47 |
| 1957   | 1.06                   | 2.33  | 0.38  | 1.26    | 1.91 | 7.16   | 20.16 | 2.99  | 10.10   | 18.12 |
| 1958   | 1.18                   | 1.76  | 0.78  | 1.24    | 2.00 | 8.02   | 15.47 | 6.17  | 9.89    | 19.18 |
| 1959   | 1.09                   | 2.21  | 0.63  | 1.31    | 2.18 | 7.47   | 19.68 | 5.01  | 10.72   | 21.27 |
| 1960   | 1.09                   | 2.62  | 0.89  | 1.53    | 2.03 | 7.58   | 23.73 | 7.13  | 12.81   | 19.56 |
| 1961   | 1.43                   | 2.98  | 1.10  | 1.84    | 2.09 | 10.04  | 27.55 | 8.88  | 15.49   | 20.57 |
| 1962   | 1.46                   | 2.94  | 0.89  | 1.76    | 1.88 | 10.38  | 27.71 | 7.24  | 15.11   | 18.79 |
| 1963   | 1.30                   | 2.51  | 0.60  | 1.47    | 1.60 | 9.36   | 24.11 | 4.87  | 12.78   | 16.10 |
| 1964   | 1.35                   | 2.92  | 0.85  | 1.71    | 1.75 | 9.81   | 28.53 | 6.99  | 15.11   | 17.84 |
| 1965   | 1.78                   | 3.54  | 0.85  | 2.05    | 2.29 | 13.15  | 35.25 | 6.99  | 18.46   | 23.83 |
| 1966   | 1.61                   | 2.12  | 0.60  | 1.44    | 1.62 | 12.09  | 21.48 | 4.95  | 12.84   | 17.05 |
| 1967   | 1.37                   | 2.10  | 0.68  | 1.38    | 1.73 | 10.36  | 21.56 | 5.64  | 12.52   | 18.53 |
| 1968   | 1.51                   | 2.40  | 0.91  | 1.61    | 1.79 | 11.63  | 25.02 | 7.61  | 14.75   | 19.25 |
| 1969   | 1.89                   | 2.73  | 0.93  | 1.85    | 1.97 | 14.69  | 28.94 | 7.88  | 17.17   | 21.24 |
| 1970   | 1.89                   | 2.83  | 0.83  | 1.85    | 2.32 | 14.97  | 30.44 | 7.03  | 17.48   | 25.39 |
| 1971   | 1.78                   | 2.92  | 0.76  | 1.82    | 2.15 | 14.24  | 31.99 | 6.52  | 17.58   | 23.99 |
| 1972   | 1.68                   | 2.59  | 1.02  | 1.76    | 2.20 | 13.66  | 28.72 | 8.80  | 17.06   | 24.93 |
| 1973   | 1.60                   | 2.79  | 0.96  | 1.78    | 2.14 | 13.19  | 31.47 | 8.30  | 17.65   | 24.44 |
| 1974   | 1.69                   | 2.65  | 1.12  | 1.82    | 2.32 | 14.10  | 30.40 | 9.81  | 18.10   | 26.78 |
| 1975   | 1.60                   | 2.82  | 0.76  | 1.73    | 1.98 | 13.53  | 32.73 | 6.70  | 17.65   | 23.35 |
| 1976   | 1.47                   | 2.83  | 0.96  | 1.75    | 1.92 | 12.58  | 33.37 | 8.47  | 18.14   | 22.72 |
| 1977   | 1.64                   | 2.14  | 1.17  | 1.65    | 2.01 | 14.18  | 25.53 | 10.41 | 16.71   | 24.32 |
| 1978   | 1.41                   | 2.67  | 1.57  | 1.88    | 1.80 | 12.27  | 32.31 | 14.17 | 19.58   | 21.72 |
| 1979   | 1.45                   | 2.93  | 1.57  | 1.98    | 1.92 | 12.79  | 36.03 | 14.28 | 21.03   | 23.37 |
| 1980   | 1.30                   | 2.54  | 1.59  | 1.81    | 1.94 | 11.59  | 31.70 | 14.61 | 19.30   | 24.07 |
| 1981   | 1.38                   | 2.43  | 1.27  | 1.69    | 1.86 | 12.42  | 30.66 | 11.82 | 18.30   | 23.38 |
| 1982   | 1.43                   | 2.42  | 1.36  | 1.73    | 1.75 | 12.96  | 30.87 | 12.73 | 18.85   | 22.10 |

| Années | Largeur de cernes (mm) |       |       |         |      | Croissance radiale indiquée (cm <sup>2</sup> ) |       |       |         |       |
|--------|------------------------|-------|-------|---------|------|--|-------|-------|---------|-------|
|        | BG-16                  | BG-20 | BG-26 | Moyenne | Site | BG-16  | BG-20 | BG-26 | Moyenne | Site  |
| 1983   | 1.44                   | 2.47  | 1.36  | 1.76    | 1.92 | 13.22  | 31.88 | 12.84 | 19.32   | 24.87 |
| 1984   | 1.09                   | 2.27  | 1.06  | 1.47    | 1.71 | 10.06  | 29.63 | 10.13 | 16.61   | 22.74 |
| 1985   | 1.32                   | 2.64  | 1.38  | 1.78    | 2.13 | 12.33  | 34.97 | 13.29 | 20.19   | 28.50 |
| 1986   | 1.63                   | 2.35  | 1.76  | 1.91    | 2.16 | 15.39  | 31.43 | 17.07 | 21.30   | 28.26 |
| 1987   | 1.59                   | 2.16  | 1.44  | 1.73    | 1.78 | 15.09  | 29.15 | 14.15 | 19.47   | 23.51 |
| 1988   | 0.80                   | 1.40  | 0.89  | 1.03    | 1.05 | 7.64   | 19.11 | 8.81  | 11.86   | 14.00 |
| 1989   | 1.03                   | 2.22  | 1.19  | 1.48    | 1.35 | 9.98   | 30.51 | 11.86 | 17.45   | 18.24 |
| 1990   | 0.93                   | 2.69  | 1.00  | 1.54    | 1.39 | 9.07   | 37.34 | 10.04 | 18.81   | 19.07 |
| 1991   | 0.69                   | 1.20  | 0.60  | 0.83    | 0.80 | 6.70   | 16.89 | 6.00  | 9.86    | 10.76 |
| 1992   | 0.92                   | 1.70  | 0.85  | 1.16    | 1.17 | 9.01   | 24.05 | 8.56  | 13.87   | 15.88 |
| 1993   | 0.90                   | 2.57  | 0.66  | 1.38    | 1.31 | 8.89   | 36.59 | 6.72  | 17.40   | 18.15 |
| 1994   | 0.87                   | 2.45  | 0.78  | 1.37    | 1.27 | 8.65   | 35.24 | 7.97  | 17.29   | 17.64 |
| 1995   | 0.73                   | 1.75  | 0.87  | 1.12    | 1.17 | 7.26   | 25.44 | 8.94  | 13.88   | 16.46 |
| 1996   | 0.81                   | 1.96  | 0.96  | 1.24    | 1.19 | 8.08   | 28.75 | 9.87  | 15.57   | 16.47 |
| 1997   | 0.74                   | 2.20  | 1.02  | 1.32    | 1.22 | 7.42   | 32.53 | 10.55 | 16.83   | 17.27 |
| 1998   | 0.74                   | 2.08  | 0.83  | 1.22    | 1.20 | 7.54   | 31.08 | 8.62  | 15.75   | 17.33 |
| 1999   | 0.66                   | 2.00  | 0.99  | 1.22    | 1.34 | 6.74   | 30.06 | 10.41 | 15.74   | 19.84 |
| 2000   | 0.73                   | 2.85  | 0.94  | 1.51    | 1.53 | 7.42   | 43.31 | 9.94  | 20.22   | 22.82 |
| 2001   | 0.76                   | 2.64  | 0.44  | 1.28    | 1.45 | 7.77   | 40.55 | 4.67  | 17.66   | 22.08 |
| 2002   | 0.59                   | 2.16  | 0.58  | 1.11    | 1.24 | 6.10   | 33.59 | 6.12  | 15.27   | 18.83 |
| 2003   | 0.46                   | 2.24  | 0.47  | 1.05    | 1.01 | 4.70   | 35.06 | 4.97  | 14.91   | 15.31 |
| 2004   | 0.55                   | 2.20  | 0.30  | 1.01    | 1.05 | 5.68   | 34.70 | 3.16  | 14.51   | 15.70 |
| 2005   | 0.43                   | 1.50  |       | 0.97    | 0.84 | 4.48   | 23.91 |       | 14.19   | 13.17 |
| 2006   | 0.36                   | 1.08  |       | 0.72    | 0.72 | 3.74   | 17.28 |       | 10.51   | 10.51 |
| 2007   | 0.32                   | 1.80  |       | 1.06    | 1.06 | 3.31   | 28.96 |       | 16.13   | 16.13 |

## 2.5. Résultats obtenus sur les thuyas du site de la Baie-Georgienne

Tableau 21. Valeur  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  dans les thuyas du site de la Baie-Georgienne.

| Années | $\delta^{13}\text{C}$ |       |       |         | $\delta^{18}\text{O}$ |       |       |         |
|--------|-----------------------|-------|-------|---------|-----------------------|-------|-------|---------|
|        | BG-28                 | BG-32 | BG-37 | Moyenne | BG-28                 | BG-32 | BG-37 | Moyenne |
| 1880   | -15.8                 | -15.7 |       | -15.7   | 23.2                  | 24.2  | 23.7  | 23.7    |
| 1882   | -16.3                 | -16.2 |       | -16.3   | 23.9                  | 24.6  | 24.7  | 24.3    |
| 1884   | -16.0                 | -15.9 |       | -16.0   | 23.1                  | 23.8  | 24.3  | 23.4    |
| 1886   | -15.6                 | -16.2 |       | -15.9   | 23.5                  | 23.6  | 24.4  | 23.8    |
| 1888   | -15.6                 | -15.7 | -15.7 | -15.7   | 23.1                  | 23.7  | 23.5  | 23.4    |
| 1890   | -15.7                 | -15.8 | -16.1 | -15.8   | 24.3                  | 24.2  | 23.7  | 24.1    |
| 1892   | -15.8                 | -16.2 | -15.8 | -15.9   | 25.3                  | 25.0  | 24.6  | 25.0    |
| 1894   | -15.5                 | -15.7 | -15.7 | -15.6   | 24.4                  | 24.2  | 23.9  | 24.2    |
| 1896   | -16.1                 | -16.0 | -16.2 | -16.1   | 24.7                  | 25.2  | 24.4  | 24.7    |
| 1898   | -16.2                 | -15.7 | -15.8 | -15.9   | 25.3                  | 24.7  | 24.3  | 24.8    |
| 1900   | -16.4                 | -15.6 | -16.3 | -16.1   | 24.5                  | 24.7  | 24.7  | 24.6    |
| 1902   | -15.8                 | -15.7 | -15.8 | -15.8   | 24.7                  | 25.0  | 25.1  | 24.9    |
| 1904   | -16.0                 | -15.3 | -15.9 | -15.8   | 24.3                  | 24.7  | 25.2  | 24.7    |
| 1906   | -15.7                 | -15.8 | -15.5 | -15.7   | 24.3                  | 24.3  | 24.3  | 24.3    |
| 1908   | -16.0                 | -15.8 | -15.7 | -15.8   | 24.9                  | 25.3  | 24.7  | 25.0    |
| 1910   | -16.2                 | -15.2 | -15.6 | -15.7   | 24.5                  | 25.0  | 24.3  | 24.6    |
| 1912   | -15.9                 | -15.5 | -15.0 | -15.5   | 25.5                  | 25.4  | 25.2  | 25.4    |
| 1914   | -16.5                 | -15.5 | -15.1 | -15.7   | 24.2                  | 24.4  | 24.9  | 24.5    |
| 1916   | -17.0                 | -15.9 | -15.9 | -16.2   | 23.0                  | 24.4  | 24.1  | 23.8    |
| 1918   | -16.6                 | -15.4 | -15.6 | -15.9   | 24.1                  | 25.4  | 24.7  | 24.7    |
| 1920   | -16.4                 | -15.4 | -15.3 | -15.7   | 24.3                  | 24.8  | 24.6  | 24.6    |

| Années | $\delta^{13}\text{C}$ |       |       |         | $\delta^{18}\text{O}$ |       |       |         |
|--------|-----------------------|-------|-------|---------|-----------------------|-------|-------|---------|
|        | BG-28                 | BG-32 | BG-37 | Moyenne | BG-28                 | BG-32 | BG-37 | Moyenne |
| 1922   | -16.0                 | -15.3 | -15.6 | -15.6   | 24.6                  | 24.9  | 24.7  | 24.8    |
| 1924   | -16.0                 | -15.2 | -15.5 | -15.6   | 23.9                  | 23.9  | 24.2  | 24.0    |
| 1926   | -16.5                 | -15.6 | -15.3 | -15.8   | 24.4                  | 24.0  | 23.8  | 24.1    |
| 1928   | -16.0                 | -14.8 | -15.5 | -15.4   | 25.1                  | 24.8  | 24.6  | 24.8    |
| 1930   | -15.4                 | -14.6 | -15.2 | -15.1   | 24.7                  | 24.4  | 24.5  | 24.5    |
| 1932   | -15.2                 | -15.6 | -15.2 | -15.3   | 25.7                  | 24.6  | 24.7  | 25.0    |
| 1934   | -15.8                 | -15.0 | -15.6 | -15.4   | 24.5                  | 24.3  | 24.7  | 24.5    |
| 1936   | -15.6                 | -14.7 | -15.0 | -15.1   | 24.4                  | 25.1  | 24.5  | 24.7    |
| 1938   | -15.9                 | -14.8 | -15.0 | -15.2   | 24.3                  | 25.1  | 24.7  | 24.7    |
| 1940   | -15.5                 | -14.8 | -15.0 | -15.1   | 25.3                  | 24.5  | 24.7  | 24.8    |
| 1942   | -15.3                 | -14.8 | -15.4 | -15.2   | 23.9                  | 23.3  | 24.1  | 23.8    |
| 1944   | -15.5                 | -14.8 | -15.2 | -15.2   | 23.8                  | 23.8  | 24.1  | 23.9    |
| 1946   | -16.0                 | -15.2 | -15.3 | -15.5   | 25.0                  | 24.2  | 24.0  | 24.4    |
| 1948   | -15.7                 | -14.7 | -15.2 | -15.2   | 24.8                  | 23.9  | 24.1  | 24.3    |
| 1950   | -15.0                 | -14.7 | -14.7 | -14.8   | 25.1                  | 24.5  | 24.3  | 24.6    |
| 1952   | -14.8                 | -14.5 | -14.9 | -14.8   | 25.2                  | 24.6  | 24.0  | 24.6    |
| 1954   | -15.2                 | -14.9 | -15.3 | -15.1   | 24.4                  | 24.5  | 24.4  | 24.4    |
| 1956   | -14.9                 | -15.4 | -14.5 | -14.9   | 25.8                  | 25.3  | 25.0  | 25.4    |
| 1958   | -15.0                 | -14.7 | -14.3 | -14.7   | 24.6                  | 24.6  | 24.3  | 24.5    |
| 1960   | -15.2                 | -14.8 | -14.9 | -14.9   | 24.3                  | 23.7  | 24.0  | 24.0    |
| 1962   | -14.8                 | -14.7 | -14.5 | -14.6   | 24.7                  | 24.9  | 25.0  | 24.9    |
| 1964   | -14.5                 | -14.5 | -14.1 | -14.3   | 24.6                  | 24.0  | 24.3  | 24.3    |
| 1966   | -15.0                 | -14.4 | -14.2 | -14.5   | 24.5                  | 23.7  | 23.9  | 24.0    |
| 1968   | -14.9                 | -14.6 | -14.2 | -14.6   | 24.3                  | 23.6  | 23.4  | 23.8    |
| 1970   | -14.4                 | -13.6 | -13.8 | -14.0   | 24.5                  | 24.2  | 23.8  | 24.1    |
| 1972   | -14.2                 | -14.4 | -14.1 | -14.3   | 24.5                  | 23.4  | 23.1  | 23.7    |
| 1974   | -14.5                 | -15.3 | -14.6 | -14.8   | 23.2                  | 23.2  | 23.0  | 23.2    |
| 1976   | -14.2                 | -14.6 | -14.2 | -14.3   | 24.8                  | 24.4  | 24.2  | 24.5    |
| 1978   | -13.8                 | -14.1 | -14.5 | -14.1   | 23.8                  | 25.0  | 23.6  | 24.1    |
| 1980   | -14.5                 | -15.0 | -14.6 | -14.7   | 23.7                  | 23.3  | 23.5  | 23.5    |
| 1982   | -14.5                 | -14.6 | -14.3 | -14.5   | 23.7                  | 23.9  | 24.0  | 23.9    |
| 1984   | -14.4                 | -14.9 | -14.7 | -14.7   | 23.5                  | 24.2  | 25.1  | 24.3    |
| 1986   | -14.9                 | -14.8 | -14.5 | -14.7   | 24.5                  | 23.8  | 23.7  | 24.0    |
| 1988   | -14.6                 | -14.4 | -14.6 | -14.5   | 24.2                  | 24.3  | 23.7  | 24.1    |
| 1990   | -14.6                 | -14.7 | -14.2 | -14.5   | 24.3                  | 24.7  | 23.8  | 24.2    |
| 1992   | -14.3                 | -14.0 | -14.3 | -14.2   | 24.6                  | 23.8  | 24.0  | 24.1    |
| 1994   | -14.8                 | -14.6 | -14.5 | -14.6   | 23.8                  | 24.3  | 24.1  | 24.1    |
| 1996   | -15.3                 | -15.2 | -14.5 | -15.0   | 22.8                  | 24.4  | 23.6  | 23.6    |
| 1998   | -14.5                 | -14.5 | -14.5 | -14.5   | 23.7                  | 24.3  | 24.8  | 24.3    |
| 2000   | -14.4                 | -14.7 | -14.3 | -14.5   | 23.7                  | 23.6  | 24.5  | 23.9    |
| 2002   | -14.5                 | -14.5 | -14.7 | -14.6   | 22.8                  | 23.4  | 23.8  | 23.3    |
| 2004   | -14.0                 | -14.6 | -14.0 | -14.2   | 23.2                  | 23.4  | 24.1  | 23.6    |
| 2006   | -14.0                 | -14.2 | -13.9 | -14.0   |                       |       | 24.5  | 24.5    |

**Tableau 22.** Concentrations métalliques dans les thuyas du site de la BBAie-Georgienne Les analyses se sont limitées à dix années puisque les tendances à long terme de tous les métaux indiquaient des signes de translocation entre les cernes.

| Années | [Al]<br>(ppm) | [Ca]<br>(ppm) | [Mn]<br>(ppm) | [Cu]<br>(ppb) | [Zn]<br>(ppb) | [As]<br>(ppm) | [Mo]<br>(ppb) | [Cd]<br>(ppb) | [Sb]<br>(ppb) | [Tl]<br>(ppb) | [Pb]<br>(ppb) |
|--------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 1854   | 1.81          | 2070.41       | 1.31          | 0.48          | 7.07          | 5.43          | 93.87         | 3.82          | 2.98          | 0.75          | 26.59         |
| 1868   | 3.09          | 903.61        | 0.78          | 0.52          | 4.52          | 5.56          | 51.51         | 3.68          | 3.97          | 0.64          | 36.05         |
| 1886   | 0.95          | 758.19        | 0.96          | 0.55          | 14.13         | 4.52          | 27.11         | 2.76          | 1.61          | 0.69          | 15.91         |
| 1902   | 1.45          | 632.79        | 0.77          | 0.57          | 4.29          | 4.43          | 14.04         | 5.37          | 1.79          | 4.03          | 18.04         |
| 1916   | 1.23          | 837.82        | 0.97          | 0.50          | 5.12          | 3.53          | 11.56         | 3.45          | 1.91          | 0.65          | 23.29         |
| 1928   | 1.71          | 576.14        | 0.72          | 0.42          | 2.44          | 3.47          | 15.14         | 2.79          | 1.60          | 0.53          | 16.68         |
| 1944   | 1.77          | 555.67        | 0.69          | 0.39          | 4.50          | 3.42          | 9.75          | 2.87          | 2.63          | 0.56          | 18.92         |
| 1962   | 2.12          | 563.54        | 0.70          | 0.41          | 3.59          | 3.88          | 14.93         | 3.92          | 2.07          | 0.59          | 22.61         |
| 1984   | 1.45          | 593.22        | 0.79          | 0.51          | 3.87          | 4.44          | 25.17         | 5.10          | 1.99          | 0.83          | 20.73         |
| 2000   | 3.61          | 655.58        | 2.04          | 0.83          | 15.11         | 9.71          | 35.79         | 16.37         | 4.71          | 2.00          | 35.13         |

**Tableau 23.** Valeurs isotopiques du plomb et des rapports Ca/Mn et Ca/Al dans les thuyas du site de la Baie-Georgienne. Les analyses se sont limitées à dix années puisque les tendances à long terme de tous les métaux indiquaient des signes de translocation entre les cernes.

| Années | <sup>204</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb | <sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb | <sup>206</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb | Ca/Mn | Ca/Al |
|--------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------|-------|
| 1880   |                                      |                                      |                                      | 1584  | 1142  |
| 1882   | 0.051                                | 2.048                                | 1.199                                | 1164  | 292   |
| 1884   |                                      |                                      |                                      | 792   | 799   |
| 1886   | 0.053                                | 2.069                                | 1.181                                | 821   | 435   |
| 1888   |                                      |                                      |                                      | 866   | 681   |
| 1890   | 0.053                                | 2.077                                | 1.177                                | 796   | 336   |
| 1892   | 0.053                                | 2.046                                | 1.195                                | 808   | 313   |
| 1894   | 0.053                                | 2.069                                | 1.181                                | 806   | 266   |
| 1896   | 0.052                                | 2.064                                | 1.184                                | 753   | 408   |
| 1898   | 0.050                                | 2.078                                | 1.175                                | 321   | 181   |

**Tableau 24.** Largeur de cernes et croissance radiale indiquée des thuyas du site de Baie-Georgienne. La colonne intitulée « moyenne » représente la moyenne des trois arbres ayant servi pour les études dendrogéochimiques et celle intitulée « site » correspond aux données moyennes des 13 arbres ayant servi à l'étude dendrochronologique.

| Années | Largeur de cernes (mm) |       |       |         |      | Croissance radiale indiquée (cm <sup>2</sup> ) |       |       |         |      |
|--------|------------------------|-------|-------|---------|------|--|-------|-------|---------|------|
|        | BG-28                  | BG-32 | BG-37 | Moyenne | Site | BG-28  | BG-32 | BG-37 | Moyenne | Site |
| 1840   |                        |       | 0.46  | 0.46    | 0.46 |  |       |       |         |      |
| 1841   |                        | 0.72  | 0.42  | 0.57    | 0.57 |  |       |       |         |      |
| 1842   |                        | 1.22  | 0.40  | 0.81    | 0.81 |  |       |       |         |      |
| 1843   |                        | 0.97  | 0.49  | 0.73    | 0.73 |  |       |       |         |      |
| 1844   |                        | 0.84  | 0.44  | 0.64    | 0.64 |  |       |       |         |      |
| 1845   |                        | 0.76  | 0.68  | 0.72    | 0.72 |  |       |       |         |      |
| 1846   |                        | 0.89  | 0.68  | 0.78    | 0.78 |  |       |       |         |      |
| 1847   |                        | 0.70  | 0.78  | 0.74    | 0.74 |  |       |       |         |      |
| 1848   |                        | 0.89  | 0.66  | 0.77    | 0.77 |  |       |       |         |      |
| 1849   |                        | 0.70  | 0.59  | 0.64    | 0.64 |  |       |       |         |      |



Section 5 – Annexe II – Tableaux des résultats dendrogéochimiques

| Années | Largeur de cernes (mm) |       |       |         |      | Croissance radiale indicée (cm <sup>2</sup> ) |       |       |         |      |
|--------|------------------------|-------|-------|---------|------|---|-------|-------|---------|------|
|        | BG-28                  | BG-32 | BG-37 | Moyenne | Site | BG-28   | BG-32 | BG-37 | Moyenne | Site |
| 1850   |                        | 0.78  | 0.66  | 0.72    | 0.62 |   |       |       |         |      |
| 1851   |                        | 0.91  | 0.68  | 0.79    | 0.72 |   |       |       |         |      |
| 1852   |                        | 0.74  | 0.74  | 0.74    | 0.68 |   |       |       |         |      |
| 1853   |                        | 0.68  | 0.74  | 0.71    | 0.66 |   |       |       |         |      |
| 1854   |                        | 0.78  | 0.80  | 0.79    | 0.78 |   |       |       |         |      |
| 1855   |                        | 0.80  | 0.64  | 0.72    | 0.65 |   |       |       |         |      |
| 1856   |                        | 0.64  | 0.53  | 0.58    | 0.58 |   |       |       |         |      |
| 1857   |                        | 0.57  | 0.32  | 0.44    | 0.51 |   |       |       |         |      |
| 1858   |                        | 0.99  | 0.49  | 0.74    | 0.66 |   |       |       |         |      |
| 1859   |                        | 0.68  | 0.45  | 0.56    | 0.60 |   |       |       |         |      |
| 1860   |                        | 0.66  | 0.45  | 0.55    | 0.62 |   |       |       |         |      |
| 1861   |                        | 0.38  | 0.49  | 0.44    | 0.52 |   |       |       |         |      |
| 1862   |                        | 0.76  | 0.53  | 0.64    | 0.72 |   |       |       |         |      |
| 1863   |                        | 0.73  | 0.67  | 0.70    | 0.70 |   |       |       |         |      |
| 1864   |                        | 0.71  | 0.61  | 0.66    | 0.63 |   |       |       |         |      |
| 1865   |                        | 0.66  | 0.65  | 0.65    | 0.52 |   |       |       |         |      |
| 1866   |                        | 0.66  | 0.69  | 0.67    | 0.62 |   |       |       |         |      |
| 1867   |                        | 0.72  | 0.90  | 0.81    | 0.74 |   |       |       |         |      |
| 1868   |                        | 0.62  | 0.96  | 0.79    | 0.71 |   |       | 1.03  | 1.03    | 1.03 |
| 1869   |                        | 0.82  | 1.06  | 0.94    | 0.92 |   | 1.10  | 1.20  | 1.15    | 1.15 |
| 1870   | 0.38                   | 0.71  | 1.08  | 0.72    | 0.76 |   | 1.00  | 1.29  | 1.14    | 1.11 |
| 1871   | 0.50                   | 0.76  | 1.01  | 0.76    | 0.73 |   | 1.10  | 1.28  | 1.19    | 1.14 |
| 1872   | 0.38                   | 0.75  | 0.82  | 0.65    | 0.70 |   | 1.13  | 1.08  | 1.10    | 1.05 |
| 1873   | 0.53                   | 0.77  | 0.87  | 0.72    | 0.75 |   | 1.19  | 1.20  | 1.20    | 1.17 |
| 1874   | 0.72                   | 0.91  | 0.80  | 0.81    | 0.86 |   | 1.46  | 1.15  | 1.30    | 1.40 |
| 1875   | 0.59                   | 0.81  | 0.86  | 0.75    | 0.74 |   | 1.34  | 1.28  | 1.31    | 1.36 |
| 1876   | 0.41                   | 0.78  | 0.75  | 0.65    | 0.63 |   | 1.33  | 1.15  | 1.24    | 1.37 |
| 1877   | 0.70                   | 0.90  | 0.65  | 0.75    | 0.83 |   | 1.58  | 1.02  | 1.30    | 1.60 |
| 1878   | 0.92                   | 1.05  | 1.11  | 1.03    | 1.08 |   | 1.90  | 1.82  | 1.86    | 2.12 |
| 1879   | 0.86                   | 0.78  | 1.18  | 0.94    | 0.91 |   | 1.46  | 2.02  | 1.74    | 1.92 |
| 1880   | 1.09                   | 0.97  | 1.09  | 1.05    | 0.92 |   | 1.86  | 1.94  | 1.90    | 1.99 |
| 1881   | 1.19                   | 1.00  | 0.94  | 1.04    | 0.96 |   | 1.99  | 1.73  | 1.86    | 2.13 |
| 1882   | 0.91                   | 1.03  | 1.02  | 0.99    | 0.89 |   | 2.12  | 1.94  | 2.03    | 2.24 |
| 1883   | 0.91                   | 1.07  | 1.25  | 1.07    | 0.98 |   | 2.26  | 2.46  | 2.36    | 2.73 |
| 1884   | 1.01                   | 1.22  | 1.40  | 1.21    | 1.22 |   | 2.67  | 2.87  | 2.77    | 3.92 |
| 1885   | 1.16                   | 1.37  | 1.09  | 1.21    | 1.13 |   | 3.10  | 2.32  | 2.71    | 3.49 |
| 1886   | 1.08                   | 1.56  | 1.08  | 1.24    | 1.09 |   | 3.68  | 2.37  | 3.03    | 3.47 |
| 1887   | 0.84                   | 1.08  | 0.80  | 0.91    | 0.87 |   | 2.63  | 1.81  | 2.22    | 2.86 |
| 1888   | 0.64                   | 1.04  | 0.92  | 0.87    | 0.86 |   | 2.61  | 2.13  | 2.37    | 3.31 |
| 1889   | 1.20                   | 1.37  | 1.59  | 1.38    | 1.29 | 1.16  | 3.53  | 3.81  | 2.83    | 4.14 |
| 1890   | 1.16                   | 1.35  | 1.47  | 1.33    | 1.25 | 1.21  | 3.62  | 3.66  | 2.83    | 4.21 |
| 1891   | 1.94                   | 2.00  | 1.75  | 1.90    | 1.62 | 2.21  | 5.57  | 4.54  | 4.11    | 5.50 |
| 1892   | 1.82                   | 1.82  | 1.35  | 1.66    | 1.45 | 2.28  | 5.28  | 3.64  | 3.73    | 5.48 |
| 1893   | 1.68                   | 1.73  | 1.59  | 1.67    | 1.53 | 2.30  | 5.20  | 4.42  | 3.97    | 5.74 |
| 1894   | 2.28                   | 1.90  | 2.35  | 2.18    | 1.84 | 3.40  | 5.92  | 6.83  | 5.38    | 5.69 |
| 1895   | 2.17                   | 1.85  | 1.99  | 2.00    | 1.89 | 3.54  | 6.00  | 6.04  | 5.19    | 5.91 |
| 1896   | 2.96                   | 1.83  | 2.51  | 2.43    | 2.23 | 5.30  | 6.13  | 7.99  | 6.48    | 6.10 |
| 1897   | 2.74                   | 1.91  | 2.20  | 2.28    | 2.03 | 5.41  | 6.64  | 7.33  | 6.46    | 5.14 |
| 1898   | 2.44                   | 1.70  | 2.25  | 2.13    | 1.98 | 5.21  | 6.10  | 7.81  | 6.37    | 5.39 |
| 1899   | 3.17                   | 1.99  | 2.32  | 2.49    | 2.36 | 7.33  | 7.37  | 8.38  | 7.69    | 6.73 |
| 1900   | 2.88                   | 2.10  | 2.25  | 2.41    | 2.43 | 7.20  | 8.04  | 8.44  | 7.89    | 7.17 |
| 1901   | 2.38                   | 2.29  | 2.84  | 2.50    | 2.63 | 6.34  | 9.09  | 11.11 | 8.84    | 8.20 |
| 1902   | 3.77                   | 2.58  | 3.07  | 3.14    | 3.14 | 10.76   | 10.66 | 12.60 | 11.34   | 9.22 |
| 1903   | 3.83                   | 2.58  | 2.84  | 3.08    | 2.63 | 11.85   | 11.04 | 12.19 | 11.69   | 8.37 |

| Années | Largeur de cernes (mm) |       |       |         |      | Croissance radiale indiquée (cm <sup>2</sup> ) |       |       |         |       |
|--------|------------------------|-------|-------|---------|------|--|-------|-------|---------|-------|
|        | BG-28                  | BG-32 | BG-37 | Moyenne | Site | BG-28  | BG-32 | BG-37 | Moyenne | Site  |
| 1904   | 2.77                   | 2.09  | 2.10  | 2.32    | 2.25 | 9.15   | 9.26  | 9.31  | 9.24    | 6.67  |
| 1905   | 3.11                   | 2.43  | 2.39  | 2.64    | 2.41 | 10.85  | 11.11 | 10.97 | 10.98   | 7.33  |
| 1906   | 1.91                   | 1.79  | 1.83  | 1.84    | 1.75 | 6.97   | 8.40  | 8.65  | 8.01    | 5.88  |
| 1907   | 1.50                   | 1.77  | 1.73  | 1.67    | 1.55 | 5.63   | 8.51  | 8.37  | 7.51    | 5.36  |
| 1908   | 1.18                   | 1.66  | 1.49  | 1.45    | 1.76 | 4.54   | 8.20  | 7.34  | 6.69    | 4.97  |
| 1909   | 1.06                   | 1.70  | 1.52  | 1.42    | 1.56 | 4.12   | 8.55  | 7.61  | 6.76    | 5.41  |
| 1910   | 1.44                   | 2.42  | 2.06  | 1.97    | 2.09 | 5.73   | 12.50 | 10.56 | 9.60    | 6.91  |
| 1911   | 1.10                   | 1.83  | 1.82  | 1.58    | 1.60 | 4.47   | 9.67  | 9.55  | 7.90    | 5.71  |
| 1912   | 1.68                   | 2.33  | 1.97  | 1.99    | 2.09 | 6.96   | 12.65 | 10.60 | 10.07   | 7.63  |
| 1913   | 1.66                   | 2.34  | 2.02  | 2.01    | 2.34 | 7.08   | 13.03 | 11.10 | 10.41   | 8.32  |
| 1914   | 1.59                   | 2.19  | 1.74  | 1.84    | 1.99 | 6.91   | 12.53 | 9.80  | 9.75    | 7.25  |
| 1915   | 2.31                   | 2.40  | 2.10  | 2.27    | 2.52 | 10.33  | 14.03 | 12.08 | 12.15   | 9.53  |
| 1916   | 1.78                   | 1.98  | 1.75  | 1.84    | 2.20 | 8.19   | 11.90 | 10.26 | 10.11   | 8.50  |
| 1917   | 1.10                   | 1.77  | 1.44  | 1.43    | 1.70 | 5.15   | 10.80 | 8.56  | 8.17    | 6.95  |
| 1918   | 0.74                   | 1.83  | 1.46  | 1.34    | 1.66 | 3.52   | 11.42 | 8.82  | 7.92    | 7.08  |
| 1919   | 0.57                   | 1.42  | 1.18  | 1.06    | 1.36 | 2.74   | 8.98  | 7.26  | 6.33    | 5.83  |
| 1920   | 0.89                   | 1.74  | 1.63  | 1.42    | 1.74 | 4.29   | 11.19 | 10.12 | 8.53    | 7.52  |
| 1921   | 1.19                   | 1.74  | 1.78  | 1.57    | 1.83 | 5.82   | 11.35 | 11.27 | 9.48    | 8.12  |
| 1922   | 1.14                   | 1.64  | 1.47  | 1.42    | 1.63 | 5.68   | 10.88 | 9.45  | 8.67    | 7.43  |
| 1923   | 1.29                   | 1.41  | 1.49  | 1.40    | 1.61 | 6.53   | 9.47  | 9.75  | 8.58    | 7.79  |
| 1924   | 1.80                   | 1.44  | 1.58  | 1.61    | 1.59 | 9.26   | 9.83  | 10.48 | 9.86    | 7.76  |
| 1925   | 1.95                   | 1.35  | 1.62  | 1.64    | 1.42 | 10.26  | 9.35  | 10.89 | 10.17   | 7.26  |
| 1926   | 1.38                   | 1.31  | 1.52  | 1.40    | 1.46 | 7.44   | 9.20  | 10.34 | 8.99    | 7.59  |
| 1927   | 1.87                   | 1.40  | 1.36  | 1.54    | 1.48 | 10.25  | 9.94  | 9.39  | 9.86    | 7.68  |
| 1928   | 2.03                   | 1.72  | 1.60  | 1.78    | 1.58 | 11.38  | 12.38 | 11.18 | 11.64   | 8.75  |
| 1929   | 2.19                   | 1.90  | 1.72  | 1.93    | 1.80 | 12.53  | 13.83 | 12.24 | 12.87   | 10.16 |
| 1930   | 1.95                   | 1.72  | 1.70  | 1.79    | 1.62 | 11.41  | 12.77 | 12.28 | 12.15   | 9.17  |
| 1931   | 1.88                   | 1.89  | 1.82  | 1.86    | 1.76 | 11.23  | 14.24 | 13.35 | 12.94   | 10.79 |
| 1932   | 2.04                   | 1.63  | 1.70  | 1.79    | 1.61 | 12.48  | 12.42 | 12.62 | 12.51   | 10.01 |
| 1933   | 2.20                   | 1.75  | 2.19  | 2.05    | 1.97 | 13.73  | 13.58 | 16.57 | 14.63   | 12.46 |
| 1934   | 1.70                   | 1.64  | 1.54  | 1.63    | 1.50 | 10.84  | 12.88 | 11.81 | 11.84   | 9.88  |
| 1935   | 2.03                   | 1.69  | 1.37  | 1.69    | 1.62 | 13.14  | 13.41 | 10.63 | 12.39   | 9.87  |
| 1936   | 1.99                   | 1.52  | 1.29  | 1.60    | 1.38 | 13.13  | 12.25 | 10.13 | 11.84   | 8.55  |
| 1937   | 1.96                   | 1.50  | 1.18  | 1.55    | 1.29 | 13.20  | 12.20 | 9.38  | 11.59   | 7.90  |
| 1938   | 2.07                   | 1.51  | 1.63  | 1.74    | 1.48 | 14.22  | 12.47 | 13.05 | 13.25   | 9.21  |
| 1939   | 1.56                   | 1.46  | 1.32  | 1.45    | 1.31 | 10.90  | 12.16 | 10.68 | 11.25   | 8.48  |
| 1940   | 1.21                   | 1.26  | 1.31  | 1.26    | 1.30 | 8.57   | 10.62 | 10.73 | 9.97    | 8.12  |
| 1941   | 1.46                   | 1.27  | 1.28  | 1.34    | 1.22 | 10.46  | 10.83 | 10.62 | 10.64   | 7.88  |
| 1942   | 1.27                   | 1.25  | 1.36  | 1.29    | 1.26 | 9.16   | 10.69 | 11.34 | 10.39   | 8.29  |
| 1943   | 0.96                   | 1.20  | 1.18  | 1.11    | 1.09 | 7.01   | 10.40 | 9.97  | 9.13    | 7.37  |
| 1944   | 1.01                   | 1.22  | 1.02  | 1.08    | 0.98 | 7.46   | 10.65 | 8.64  | 8.92    | 6.68  |
| 1945   | 1.66                   | 1.46  | 1.43  | 1.52    | 1.40 | 12.36  | 12.84 | 12.29 | 12.49   | 8.75  |
| 1946   | 1.25                   | 1.38  | 1.15  | 1.26    | 1.29 | 9.42   | 12.25 | 9.97  | 10.55   | 7.73  |
| 1947   | 1.04                   | 1.35  | 1.14  | 1.17    | 1.11 | 7.91   | 12.11 | 9.93  | 9.99    | 6.66  |
| 1948   | 1.39                   | 1.80  | 1.31  | 1.50    | 1.37 | 10.71  | 16.40 | 11.50 | 12.87   | 8.66  |
| 1949   | 1.13                   | 1.53  | 1.40  | 1.35    | 1.35 | 8.75   | 14.10 | 12.45 | 11.76   | 8.55  |
| 1950   | 1.10                   | 1.71  | 1.52  | 1.44    | 1.53 | 8.62   | 15.91 | 13.62 | 12.72   | 10.01 |
| 1951   | 1.53                   | 1.69  | 1.60  | 1.61    | 1.56 | 12.14  | 15.89 | 14.58 | 14.20   | 10.44 |
| 1952   | 1.32                   | 1.94  | 1.90  | 1.72    | 1.65 | 10.60  | 18.42 | 17.45 | 15.49   | 11.30 |
| 1953   | 1.45                   | 1.52  | 1.31  | 1.43    | 1.36 | 11.74  | 14.66 | 12.22 | 12.87   | 9.03  |
| 1954   | 1.38                   | 1.47  | 1.25  | 1.37    | 1.28 | 11.29  | 14.28 | 11.74 | 12.44   | 8.59  |
| 1955   | 1.58                   | 1.46  | 1.45  | 1.49    | 1.45 | 13.05  | 14.28 | 13.75 | 13.69   | 9.85  |
| 1956   | 1.32                   | 1.20  | 1.27  | 1.27    | 1.18 | 11.07  | 11.89 | 12.16 | 11.71   | 8.19  |
| 1957   | 1.91                   | 1.43  | 1.56  | 1.64    | 1.55 | 16.21  | 14.28 | 15.07 | 15.19   | 10.78 |

Section 5 – Annexe II – Tableaux des résultats dendrogéochimiques

| Années | Largeur de cernes (mm) |       |       |         |      | Croissance radiale indicée (cm <sup>2</sup> ) |       |       |         |         |
|--------|------------------------|-------|-------|---------|------|---|-------|-------|---------|---------|
|        | BG-28                  | BG-32 | BG-37 | Moyenne | Site | BG-28   | BG-32 | BG-37 | Moyenne | Site    |
| 1958   | 1.59                   | 1.42  | 1.32  | 1.45    | 1.62 | 13.67   | 14.30 | 12.87 | 13.61   | 11.15   |
| 1959   | 1.11                   | 1.16  | 1.11  | 1.13    | 1.28 | 9.62  | 11.79 | 10.84 | 10.75   | 8.90    |
| 1960   | 1.42                   | 1.18  | 1.01  | 1.20    | 1.40 | 12.45   | 12.03 | 10.00 | 11.49   | 9.62    |
| 1961   | 1.28                   | 1.44  | 1.61  | 1.44    | 1.64 | 11.33   | 14.81 | 15.98 | 14.04   | 11.63   |
| 1962   | 1.28                   | 1.29  | 1.40  | 1.32    | 1.44 | 11.43   | 13.40 | 14.06 | 12.97   | 10.46   |
| 1963   | 1.46                   | 1.16  | 1.41  | 1.34    | 1.46 | 13.16   | 12.16 | 14.26 | 13.19   | 10.44   |
| 1964   | 1.31                   | 1.01  | 1.30  | 1.21    | 1.28 | 11.87   | 10.63 | 13.29 | 11.93   | 9.34    |
| 1965   | 1.28                   | 0.92  | 1.38  | 1.19    | 1.16 | 11.76   | 9.78  | 14.21 | 11.92   | 8.66    |
| 1966   | 1.12                   | 0.89  | 1.04  | 1.02    | 0.96 | 10.38   | 9.48  | 10.81 | 10.22   | 7.15    |
| 1967   | 0.98                   | 0.75  | 1.04  | 0.92    | 0.84 | 9.15  | 8.03  | 10.81 | 9.33    | 6.17    |
| 1968   | 1.45                   | 1.06  | 1.20  | 1.24    | 1.05 | 13.61   | 11.42 | 12.62 | 12.55   | 7.97    |
| 1969   | 1.38                   | 1.06  | 1.37  | 1.27    | 1.16 | 13.07   | 11.53 | 14.48 | 13.03   | 9.05    |
| 1970   | 1.21                   | 0.74  | 1.07  | 1.01    | 1.05 | 11.56   | 8.01  | 11.46 | 10.34   | 8.05    |
| 1971   | 1.07                   | 0.87  | 1.06  | 1.00    | 1.07 | 10.27   | 9.56  | 11.40 | 10.41   | 8.58    |
| 1972   | 1.08                   | 0.73  | 1.03  | 0.95    | 0.96 | 10.50   | 7.97  | 11.13 | 9.87    | 7.95    |
| 1973   | 1.14                   | 0.69  | 1.04  | 0.96    | 0.96 | 11.16   | 7.66  | 11.25 | 10.02   | 7.61    |
| 1974   | 0.97                   | 0.60  | 0.85  | 0.81    | 0.80 | 9.53  | 6.61  | 9.33  | 8.49    | 6.37    |
| 1975   | 0.88                   | 0.53  | 0.65  | 0.69    | 0.80 | 8.73  | 5.90  | 7.18  | 7.27    | 6.23    |
| 1976   | 1.25                   | 0.70  | 0.96  | 0.97    | 1.05 | 12.48   | 7.82  | 10.55 | 10.28   | 8.55    |
| 1977   | 1.47                   | 0.70  | 0.89  | 1.02    | 1.16 | 14.72   | 7.86  | 9.82  | 10.80   | 9.35    |
| 1978   | 1.10                   | 0.68  | 0.73  | 0.84    | 0.85 | 11.10   | 7.65  | 8.18  | 8.98    | 7.23    |
| 1979   | 1.52                   | 0.74  | 0.92  | 1.06    | 0.90 | 15.51   | 8.35  | 10.26 | 11.37   | 7.71    |
| 1980   | 1.70                   | 0.78  | 0.98  | 1.15    | 1.09 | 17.55   | 8.88  | 10.99 | 12.48   | 9.46    |
| 1981   | 1.12                   | 0.65  | 0.66  | 0.81    | 0.90 | 11.67   | 7.34  | 7.48  | 8.83    | 7.60    |
| 1982   | 1.31                   | 0.71  | 1.16  | 1.06    | 1.02 | 13.71   | 8.12  | 13.12 | 11.65   | 8.84    |
| 1983   | 1.45                   | 0.88  | 1.00  | 1.11    | 1.07 | 15.31   | 10.04 | 11.41 | 12.25   | 9.11    |
| 1984   | 1.38                   | 0.80  | 1.11  | 1.10    | 1.04 | 14.69   | 9.16  | 12.80 | 12.22   | 9.05    |
| 1985   | 1.53                   | 0.88  | 1.21  | 1.21    | 1.07 | 16.46   | 10.18 | 14.00 | 13.55   | 9.60    |
| 1986   | 1.17                   | 0.68  | 0.74  | 0.86    | 0.79 | 12.62   | 7.88  | 8.60  | 9.70    | 6.85    |
| 1987   | 1.44                   | 0.88  | 0.79  | 1.04    | 0.76 | 15.66   | 10.28 | 9.20  | 11.72   | 6.75    |
| 1988   | 1.44                   | 0.88  | 0.63  | 0.98    | 0.79 | 15.79   | 10.32 | 7.40  | 11.17   | 7.24    |
| 1989   | 1.13                   | 0.81  | 0.65  | 0.86    | 0.76 | 12.48   | 9.52  | 7.61  | 9.87    | 6.89    |
| 1990   | 1.73                   | 1.21  | 0.85  | 1.27    | 0.95 | 19.35   | 14.34 | 10.08 | 14.59   | 8.93    |
| 1991   | 1.47                   | 1.05  | 0.98  | 1.17    | 0.91 | 16.52   | 12.50 | 11.61 | 13.54   | 8.60    |
| 1992   | 1.68                   | 1.17  | 1.10  | 1.32    | 0.99 | 19.05   | 14.00 | 13.12 | 15.39   | 9.69    |
| 1993   | 1.92                   | 1.35  | 1.30  | 1.52    | 1.15 | 21.99   | 16.30 | 15.65 | 17.98   | 11.27   |
| 1994   | 1.44                   | 1.07  | 1.06  | 1.19    | 0.93 | 16.64   | 12.98 | 12.76 | 14.13   | 9.04    |
| 1995   | 1.12                   | 1.03  | 0.91  | 1.02    | 0.85 | 13.06   | 12.51 | 11.03 | 12.20   | 8.21    |
| 1996   | 0.78                   | 0.82  | 0.70  | 0.77    | 0.65 | 9.14  | 10.09 | 8.55  | 9.26    | 6.13    |
| 1997   | 0.93                   | 0.68  | 0.74  | 0.78    | 0.67 | 10.95   | 8.35  | 9.04  | 9.44    | 6.34    |
| 1998   | 1.33                   | 0.93  | 0.90  | 1.05    | 0.92 | 15.75   | 11.43 | 11.06 | 12.75   | 8.90    |
| 1999   | 1.06                   | 1.18  | 1.23  | 1.16    | 0.92 | 12.64   | 14.62 | 15.22 | 14.16   | 9.04    |
| 2000   | 1.38                   | 1.20  | 1.18  | 1.25    | 1.16 | 16.50   | 15.02 | 14.63 | 15.38   | 11.34   |
| 2001   | 1.35                   | 1.05  | 0.98  | 1.13    | 1.11 | 16.31   | 13.22 | 12.23 | 13.92   | 10.77   |
| 2002   | 1.06                   | 0.80  | 0.86  | 0.90    | 0.89 | 12.89   | 10.05 | 10.78 | 11.24   | 8.48    |
| 2003   | 1.23                   | 1.07  | 1.08  | 1.13    | 1.20 | 14.98   | 13.62 | 13.59 | 14.06   | 11.72   |
| 2004   | 1.08                   | 1.36  | 1.14  | 1.19    | 1.19 | 13.29   | 17.38 | 14.46 | 15.04   | 11.97   |
| 2005   | 0.97                   | 1.07  | 1.15  | 1.06    | 1.12 | 12.00   | 13.68 | 14.67 | 13.45   | 11.25   |
| 2006   | 0.61                   | 0.81  | 1.23  | 0.88    | 0.88 | 7.57  | 10.38 | 15.76 | 11.24   | 11.24   |
| 2007   | 1.16                   | 1.05  | 1.34  | 1.18    | 1.18 | 14.47   | 13.59 | 17.28 | 15.11   | 15.1135 |

## 2.6. Résultats pédogéochimiques obtenus pour tous les sites

Tableau 25. pH, valeurs isotopiques de l'azote, et concentrations métalliques dans les échantillons de sédiments provenant de chaque horizon des sites de Québec, de Montréal et de la Baie-Georgienne.

| Site          | Proximité de              | Horizon | Profondeur (cm) | pH   | $\delta^{15}\text{N}$ | [N]    | [Al] (ppm) | [Ca] (ppm) | [Mn] (ppm) | [Cu] (ppb) | [Zn] (ppb) | [As] (ppm) | [Mo] (ppb) |  |
|---------------|---------------------------|---------|-----------------|------|-----------------------|--------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|--|
| Site de Qc    | Épinettes rouges (TAD-15) | L       | 3               | 4.36 | -1.7                  | 1.811  | 1616       | 4851       | 464        | 6.74       | 109        | 356        | 7          |  |
|               |                           | F       | 18              | 3.36 | 0.4                   | 1.503  | 1385       | 2315       | 15         | 6.63       | 86.0       | 616        | 13         |  |
|               |                           | H       | 60              | 3.6  | 2.3                   | 1.641  | 1788       | 1979       | 8          | 8.77       | 67.8       | 1774       | 23         |  |
|               | Épinettes rouges (TAS-02) | L       | 3               | 3.97 | -1.3                  | 1.642  | 388        | 3506       | 292        | 6.37       | 67.2       | 168        | n.d.*      |  |
|               |                           | F       | 7               | 3.97 | 0.7                   | 1.766  | 516        | 2766       | 75         | 7.70       | 59.7       | 346        | 14         |  |
|               |                           | H       | 20              | 3.56 | 3.3                   | 1.504  | 1400       | 2446       | 20         | 5.55       | 69.6       | 1329       | 23         |  |
|               |                           | BF      | 25              | 3.66 | 7.6                   | 0.254  | 6167       | 646        | 124        | 2.49       | 13.7       | 1859       | 91         |  |
|               |                           | BHF     | 28              | 3.58 | 7.1                   | 0.533  | 8854       | 632        | 145        | 1.89       | 21.2       | 2235       | 67         |  |
|               |                           | AHE     | 60              | 3.86 | 7.6                   | 0.586  | 1617       | 428        | 16         | 1.01       | 7.5        | 300        | 15         |  |
|               | Pédon (bas de la pente)   | L       | 1               | 4.5  | 0.8                   | 2.181  | 722        | 6626       | 1343       | 10.6       | 218        | 263        | 30         |  |
|               |                           | F       | 3               | 4.21 | 1.6                   | 2.139  | 1328       | 2283       | 220        | 7.94       | 101        | 469        | 7          |  |
|               |                           | H       | 6               | 3.91 | 6.2                   | 1.477  | 5251       | 399        | 21         | 8.15       | 15.7       | 1732       | 56         |  |
|               |                           | AEH     | 12              | 3.52 | 9.1                   | 0.163  | 1215       | 278        | 6          | 2.71       | 4.9        | 340        | 12         |  |
|               |                           | BHM     | 16              | 3.64 | 9.6                   | 0.260  | 2189       | 149        | 8          | 1.92       | 4.9        | 544        | 14         |  |
|               |                           | BM1     | 28              | 3.73 | 9.1                   | 0.320  | 6167       | 176        | 45         | 2.01       | 6.3        | 520        | 250        |  |
|               |                           | BM2     | 50              | 4    | 10.7                  | 0.249  | 10573      | 618        | 85         | 2.22       | 14.3       | 634        | 39         |  |
|               | Site de Mtl               | Hêtre   | L               | 1    | 4.49                  |        |            |            |            |            |            |            |            |  |
|               |                           |         | F               | 3    | 4.38                  |        |            |            |            |            |            |            |            |  |
| H             |                           |         | 6.5             | 4.37 | 4.5                   | 0.735  | 1810       | 556        | 8          | 1.85       | 22.7       | 999        | 44         |  |
| AEH           |                           |         | 11              | 4.47 | 8.1                   | 0.213  | 1321       | 238        | 5          | 2.6        | 5.8        | 726        | 17         |  |
| BFN           |                           |         | 16              | 4.12 | 7.3                   | 0.120  | 2412       | 109        | 6          | 1.13       | 5.6        | 534        | 26         |  |
| BF            |                           |         | 25              | 3.67 | 8.7                   | 0.082  | 6979       | 194        | 10         | 0.71       | 10.2       | 190        | 11         |  |
| BM            |                           |         | 50              | 3.42 | 8.9                   | 0.018  | 4777       | 290        | 16         | 0.64       | 13.4       | 154        | 19         |  |
| BC            |                           |         | 70              | 3.76 | 8.4                   | -0.008 | 3605       | 469        | 24         | 0.89       | 13.9       | 203        | 13         |  |
| C             |                           |         | 95              | 4.70 | 10.2                  | -0.016 | 2462       | 1838       | 57         | 1.69       | 7.3        | 473        | 15         |  |
| Site de la BG | Hêtre                     | L       | 1               | 5.76 | 0.9                   | 0.430  | 1810.7     | 32642.0    | 490.8      | 5.8        | 23.1       | 867.8      | 9.1        |  |
|               |                           | F       | 2               | 4.81 | 2.5                   | 0.425  | 1924       | 35721      | 1435       | 7.16       | 48.9       | 1269       | 18         |  |
|               |                           | H       | 6               | 4.76 | 4.4                   | 0.506  | 2218       | 17040      | 1844       | 4.54       | 40.6       | 979        | 26         |  |

| Site | Proximité de | Horizon | Profondeur (cm) | pH   | $\delta^{15}\text{N}$ | [N]    | [Al] (ppm) | [Ca] (ppm) | [Mn] (ppm) | [Cu] (ppb) | [Zn] (ppb) | [As] (ppm) | [Mo] (ppb) |    |
|------|--------------|---------|-----------------|------|-----------------------|--------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|----|
|      |              | BMF1    | 12              | 6.10 | 6.5                   | -0.001 | 2539       | 1755       | 157        | 5.42       | 15.5       | 556        | 4          |    |
|      |              | BMF2    | 25              | 5.07 | 7.6                   | 0.049  | 2427       | 1684       | 272        | 2.33       | 14.6       | 411        | 13         |    |
|      |              | C       | 40              | 6.05 | 2.8                   | -0.018 | 1871       | 3117       | 102        | 4.84       | 9.5        | 445        | 8          |    |
|      | Thuya        | L       | 4               |      |                       | 0.3    | 2.400      | 833        | 11331      | 12         | 7.09       | 13.9       | 1011       | 13 |
|      |              | F       | 10              |      |                       | 3.1    | 2.143      | 1218       | 18123      | 57         | 7.25       | 7.9        | 1714       | 26 |
|      |              | H       | 18              |      |                       | 3.8    | 2.295      | 3512       | 29954      | 1221       | 4.17       | 12.1       | 2746       | 38 |
|      |              | argile  | 25              |      |                       | 3.3    | 1.649      | 3326       | 21674      | 509        | 3.12       | 15.2       | 2397       | 24 |
|      |              | argile  | 35              |      |                       | 3.2    | 0.047      | 829        | 1235       | 11         | 0.33       | 3.6        | 205        | 8  |
|      |              | argile  | 55              |      |                       | 1.1    | -0.004     | 721        | 1226       | 12         | 0.23       | 3.8        | 214        | 6  |
|      |              | argile  | 75              |      |                       | 0.9    | -0.012     | 1186       | 1034       | 27         | 0.25       | 7.2        | 220        | 6  |

n.d. signifie non déterminée et représente les concentrations qui sont sous la limite de détection de l'appareil.

**Tableau 26.** Suite des concentrations métalliques, des valeurs isotopiques du plomb et des rapports Ca/Mn et Ca/Al dans les échantillons de sédiments provenant de chaque horizon des sites de Québec, de Montréal et de la Baie-Georgienne.

| Site       | Proximité de              | Horizon | Profondeur (cm) | [Ti] (ppb) | [Pb] (ppm) | [Sb] (ppb) | [Cd] (ppb) | $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ | Ca/Mn | Ca/Al |
|------------|---------------------------|---------|-----------------|------------|------------|------------|------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------|-------|
| Site de Qc | Épinettes rouges (TAD-15) | L       | 3               | 18.6       | n.d.*      | 12.14      | 0.92       | 0.054                             | 2.059                             | 1.181                             | 10.5  | 3.0   |
|            |                           | F       | 18              | 3.0        | 181.8      | 12.87      | 1.05       | 0.054                             | 2.068                             | 1.177                             | 156.1 | 1.7   |
|            |                           | H       | 60              | 1.6        | 75.3       | 59.56      | 0.96       | 0.054                             | 2.064                             | 1.188                             | 257.3 | 1.1   |
|            | Épinettes rouges (TAS-02) | L       | 3               | 11.8       | 23.4       | 6.64       | 0.59       | 0.055                             | 2.064                             | 1.179                             | 12.0  | 9.0   |
|            |                           | F       | 7               | 7.0        | 66.3       | 11.48      | 0.54       | 0.054                             | 2.064                             | 1.180                             | 36.8  | 5.4   |
|            |                           | H       | 20              | 3.2        | 59.1       | 41.88      | 0.50       | 0.054                             | 2.062                             | 1.188                             | 122.6 | 1.7   |
|            |                           | BF      | 25              | 8.6        | 7.4        | 126.42     | 0.13       | 0.046                             | 2.076                             | 1.370                             | 5.2   | 0.1   |
|            |                           | BHF     | 28              | 3.5        | n.d.       | 80.62      | 0.50       | 0.048                             | 2.079                             | 1.332                             | 4.3   | 0.1   |
|            | AHE                       | 60      | 1.7             | 2.8        | n.d.       | 0.19       | 0.050      | 2.062                             | 1.273                             | 27.0                              | 0.3   |       |
|            | Pédon (bas de la pente)   | L       | 1               | 9.6        | 10.3       | n.d.       | 2.74       | 0.054                             | 2.076                             | 1.181                             | 4.9   | 9.2   |
|            |                           | F       | 3               | 8.1        | 27.3       | n.d.       | 1.33       | 0.054                             | 2.061                             | 1.187                             | 10.4  | 1.7   |
|            |                           | H       | 6               | 6.9        | 74.6       | 60.38      | 0.49       | 0.054                             | 2.061                             | 1.192                             | 18.6  | 0.1   |
|            |                           | AEH     | 12              | 2.2        | 11.4       | 8.68       | n.d.       | 0.053                             | 2.064                             | 1.204                             | 47.8  | 0.2   |
|            |                           | BHM     | 16              | 2.5        | 13.9       | 24.87      | 0.29       | 0.053                             | 2.077                             | 1.207                             | 17.5  | 0.1   |
|            |                           | BM1     | 28              | 4.3        | n.d.       | 61.94      | 0.82       | n.d.                              | n.d.                              | n.d.                              | 3.9   | 0.0   |
| BM2        |                           | 50      | 5.2             | n.d.       | 22.23      | 1.00       | n.d.       | n.d.                              | n.d.                              | 7.3                               | 0.1   |       |
| C          | 65                        | 3.5     | n.d.            | n.d.       | 0.19       | n.d.       | n.d.       | n.d.                              | 16.7                              | 0.2                               |       |       |

| Site          | Proximité de | Horizon | Profondeur (cm) | [Ti] (ppb) | [Pb] (ppm) | [Sb] (ppb) | [Cd] (ppb) | <sup>204</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb | <sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb | <sup>206</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb | Ca/Mn | Ca/Al |
|---------------|--------------|---------|-----------------|------------|------------|------------|------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------|-------|
| Site de Mtl   | Hêtre        | L       | 1               |            |            |            |            |                                      |                                      |                                      |       |       |
|               |              | F       | 3               |            |            |            |            |                                      |                                      |                                      |       |       |
|               |              | H       | 6.5             | 1.9        | 89.1       | 27.85      | 0.36       | 0.055                                | 2.087                                | 1.165                                | 68.8  | 0.3   |
|               |              | AEH     | 11              | 1.1        | n.d.       | 8.2        | 0.2        | 0.054                                | 2.070                                | 1.183                                | 51.3  | 0.2   |
|               |              | BFN     | 16              | 1.6        | n.d.       | 16.37      | 0.30       | 0.054                                | 2.066                                | 1.191                                | 19.3  | 0.0   |
|               |              | BF      | 25              | 2.0        | n.d.       | 9.72       | 0.39       | 0.051                                | 2.039                                | 1.243                                | 20.0  | 0.0   |
|               |              | BM      | 50              | 2.2        | n.d.       | 10.41      | 0.27       | 0.049                                | 2.007                                | 1.290                                | 18.4  | 0.1   |
|               |              | BC      | 70              | 1.8        | n.d.       | 2.01       | 0.24       | 0.047                                | 1.970                                | 1.345                                | 19.7  | 0.1   |
|               |              | C       | 95              | 2.0        | n.d.       | 3.21       | 0.22       | 0.044                                | 1.947                                | 1.403                                | 32.1  | 0.7   |
| Site de la BG | Hêtre        | L       | 1               | 5.1        | 8.2        | 0.5        | 0.4        | 0.053                                | 2.046                                | 1.215                                | 66.5  | 18.0  |
|               |              | F       | 2               | 9.9        | 36.9       | 10.62      | 0.78       | 0.053                                | 2.050                                | 1.199                                | 24.9  | 18.6  |
|               |              | H       | 6               | 11.3       | 27.6       | 33.59      | 0.74       | 0.053                                | 2.049                                | 1.207                                | 9.2   | 7.7   |
|               |              | BMF1    | 12              | 4.0        | n.d.       | 0.45       | 0.29       | 0.047                                | 2.027                                | 1.347                                | 11.2  | 0.7   |
|               |              | BMF2    | 25              | 3.4        | n.d.       | 4.62       | 0.30       | 0.049                                | 2.033                                | 1.290                                | 6.2   | 0.7   |
|               |              | C       | 40              | 4.0        | n.d.       | 5.47       | 0.16       | 0.044                                | 1.909                                | 1.424                                | 30.5  | 1.7   |
|               | Thuya        | L       | 4               | 9.9        | 64.9       | n.d.       | n.d.       | 0.054                                | 2.060                                | 1.185                                |       | 13.6  |
|               |              | F       | 10              | 3.4        | 46.9       | 12.81      | 0.58       | 0.054                                | 2.058                                | 1.193                                | 318.4 | 14.9  |
|               |              | H       | 18              | 6.1        | n.d.       | 53.85      | 3.75       | 0.053                                | 2.052                                | 1.203                                | 24.5  | 8.5   |
|               |              | argile  | 25              | 3.2        | n.d.       | 32.27      | 3.99       | 0.053                                | 2.044                                | 1.208                                | 42.6  | 6.5   |
|               |              | argile  | 35              | 0.7        | n.d.       | n.d.       | n.d.       | 0.049                                | 1.979                                | 1.303                                | 107.6 | 1.5   |
|               |              | argile  | 55              | 0.7        | n.d.       | n.d.       | n.d.       | 0.046                                | 1.920                                | 1.383                                | 101.2 | 1.7   |
|               |              | argile  | 75              | 0.5        | n.d.       | n.d.       | n.d.       | 0.14                                 | 1.944                                | 1.400                                | 38.3  | 0.9   |

\* n.d. signifie non déterminée et représente les concentrations qui sont sous la limite de détection de l'appareil.