

Université du Québec
Institut National de la Recherche Scientifique
Centre Eau Terre Environnement

DENDROGÉOCHIMIE ISOTOPIQUE DU PLOMB ET DU ZINC DANS LE SECTEUR EST DE LA RÉGION PÉTROLIFÈRE DU NORD-EST DE L'ALBERTA

Par
Lauriane DINIS

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

Jury d'évaluation

Examineur externe	Christophe Cloquet Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques
Examinatrice externe	Évelyne Thiffault Centre de foresterie des Laurentides
Examineur interne	Charles Gobeil Institut National de la Recherche Scientifique – Eau Terre Environnement
Directrice de recherche	Martine M. Savard Commission Géologique du Canada
Codirecteur de recherche	Christian Bégin Commission Géologique du Canada
Codirecteur de recherche	Paul Gammon Commission Géologique du Canada

Résumé

Des études dans la région nord de la rivière Athabasca (nord-est albertain) révèlent que les processus industriels lourds associés à l'extraction et à la valorisation des sables bitumineux produisent, par les voies aériennes et hydriques, des concentrations faibles de métaux pouvant potentiellement influencer les cycles des métaux de l'environnement boréal avoisinant. Dès lors, il est nécessaire d'effectuer des recherches permettant de différencier des apports atmosphériques potentiels, de la variabilité naturelle des concentrations de métaux (ex. influence des conditions climatiques). L'objectif principal de cette thèse est de comprendre quelle est l'influence des conditions climatiques et des émissions anthropiques sur le cycle de métaux, telle que décelée par le système d'archive naturelle que sont les arbres.

Pour ce faire, les cernes de croissance d'épinettes blanches et les horizons de sols associés ont été échantillonnés sur deux sites, à 33 et 44 km par rapport au cœur des opérations d'extractions des sables bitumineux. Un protocole de préparation d'échantillons précis a été développé pour mesurer pour la première fois les valeurs des rapports isotopiques du zinc ($\delta^{66}\text{Zn}$) ainsi que celles du plomb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) à de très faibles concentrations (de l'ordre de la partie par milliard) dans ces cernes de croissance d'arbres. Les concentrations d'éléments essentiels tel que le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le calcium (Ca), le magnésium (Mg), le manganèse (Mn), le potassium (K) et le phosphore (P), ont également été analysées dans les cernes et les horizons de sols afin de vérifier leur utilité en dendrogéochimie, spécifiquement dans les épinettes blanches.

Les résultats de ce travail de recherche permettent de mettre en évidence des contributions d'apports atmosphériques anthropiques ainsi qu'une influence des conditions climatiques sur le *continuum* sol-arbre. En particulier, les caractéristiques du Pb, analysées à très faibles concentrations dans les cernes, enregistrent à la fois les conditions climatiques (hivernales, printanières et estivales) et différents apports atmosphériques anthropiques et naturels entre 1878 et 2009 (Article I). Entre 1878 et 1922, le Pb observé dans les cernes de croissance a des valeurs isotopiques indiquant

un Pb originaire des horizons minéraux. À partir de 1922, il provient du Pb anthropique des aérosols du nord-ouest de l'Amérique du nord, qui est ensuite progressivement remplacé par les émissions issues de l'extraction des sables bitumineux à faibles doses. Les résultats permettent également d'identifier certains processus responsables de la spéciation, de l'assimilation et du transport radial de métaux dans le *continuum* sol-arbre. Dans le cas du Zn nous proposons une hypothèse pouvant rendre compte des tendances observées dans les séries temporelles. Cette hypothèse suppose qu'une fois déposé dans le cerne, le Zn est affecté par la translocation entre l'aubier et le duramen (Article II). Les concentrations d'autres éléments (Cu, Fe, Ca, Mg, Mn, K et P) dans les cernes de croissance montrent également des profils marqués à long terme par l'effet de la translocation radiale. Cette dernière constitue un processus rédhitoire en dendrogéochimie puisqu'elle masque d'éventuelles variations potentiellement reliées à des changements environnementaux.

Ce projet de recherche aura produit plusieurs retombées scientifiques. Il présente les premiers rapports isotopiques du Pb analysés à très faibles concentrations et les premiers rapports isotopiques du Zn obtenus sur des cernes d'arbres. Le protocole de préparation d'échantillons découlant de ce travail est disponible pour toute équipe de recherche désirant effectuer ces analyses dans les cernes de toutes espèces d'arbres. Ce travail de recherche présente aussi la première perspective historique utilisant les rapports isotopiques du Pb dans la région des sables bitumineux. Et enfin, il montre que les rapports isotopiques du Pb analysés dans les cernes des épinettes blanches peuvent être utilisés en tant qu'indicateurs environnementaux pour le suivi de la pollution.

Mots clés : Dendrogéochimie, Isotopes du plomb, Isotopes du zinc, Protocole de préparation d'échantillons, Processus biogéochimiques, Influence des conditions environnementales.

Abstract

Studies in the Northern Athabasca region (northeastern Alberta) reveal that the heavy industrial processes associated with oil sands extraction and upgrading are emitting, via both aerial and waterborne pathways, low concentrations of metals that can potentially influence metal cycles of the surrounding boreal environment. As a consequence, there is a need for research that enables to distinguish potential anthropogenic inputs from natural variability in metal concentrations (e.g. climatic influences). The main objective of this research is to understand the influence of climatic conditions and anthropogenic emissions on metal cycles, as inferred from a natural archival system that are trees.

To do so, white spruce tree rings and associated soil horizons have been sampled from two sites, at 33 and 44 km from the heart of the oil-sands extraction operations. Precise analytical methods have been developed to analyze, for the first time, zinc isotopic values ($\delta^{66}\text{Zn}$), and lead isotopic values ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) that occur at very low concentration (in the order of parts per billion) in these tree rings. Concentrations of essential elements such as zinc, (Zn), copper (Cu), iron (Fe), calcium (Ca), magnesium (Mg), manganese (Mn), potassium (K) and phosphor (P) have also been analyzed in tree rings and soil horizons to verify their usefulness in dendrogeochemistry, specifically in white spruce trees.

Results of this research allow interpreting an input from anthropogenic atmospheric emissions as well as a climatic influence on the soil-tree *continuum*. Specifically, Pb characteristics, analyzed at very low concentrations in tree rings, are recording both climatic conditions (winter, spring and summer) and various anthropogenic and natural atmospheric inputs between 1878 and 2009 (Article I). Between 1878 and 1922, the Pb observed in tree rings has isotopic values indicating a mineral horizon Pb source. From 1922, Pb comes from western North American aerosols, which are subsequently progressively substituted by oil sands extraction emissions in small amounts. Results also allow identifying several processes responsible for metal speciation, uptake and radial transport within the soil-tree

continuum. In the case of Zn, we propose one hypothesis that could explain observed trends in temporal series. This hypothesis proposes that once in tree ring, Zn is affected by translocation between sapwood and heartwood (Article II). Other element concentrations (Cu, Fe, Ca, Mg, Mn, K et P) in tree rings also show long-term profiles marked by effect of radial translocation. The latter is a prohibitive process in dendrogeochemistry as it masks possible variations potentially related to environmental changes.

This research project has produced several scientific benefits. It presents the first Pb isotopic ratio analyzed at very low concentrations and the first Zn isotopic ratio ever measured in tree rings. The sample treatment protocol resulting from this work is now available for any research team wanting to perform such analyses in tree rings of any tree species. This research work also presents the first temporal perspective using Pb isotopic ratios in the oil sands region. Finally, it shows that Pb isotopic ratios analyzed in white spruce tree rings can be used as environmental indicators for pollution survey.

Keywords: Dendrogeochemistry, Lead isotopes, Zinc isotopes, Sample treatment protocol, Biogeochemical processes, Influence of environmental conditions.

Remerciements

Le 4 septembre 2010, j'étais *une petite française fraîchement débarquée à Québec*, connaissant très vaguement la dendrogéochimie et ses mystérieux concepts. Au cours de ces quatre années de doctorat, plusieurs personnes m'ont permis d'entrer dans ce monde et ont contribué à la réussite de cette thèse. C'est pourquoi je tiens à les remercier.

Ce projet de doctorat n'aurait jamais vu le jour sans ma directrice de recherche, la **Dre Martine M. Savard**, que je tiens à remercier du fond du cœur pour son enthousiasme, sa force à toute épreuve ainsi que sa générosité. Tu as su me guider dès le début tout en m'insufflant ta passion pour la recherche. Je suis très heureuse d'avoir pu bénéficier de tes qualités de scientifique qui m'ont permis de devenir autonome et de développer mon esprit critique. Merci d'avoir cru en moi, et ce jusqu'à la fin, en me soutenant et en me montrant qu'il y a des opportunités après le doctorat.

Je remercie sincèrement mon codirecteur, le **Dr Christian Bégin**, pour ses qualités de chercheur et ses valeurs humaines. Je te remercie des conseils que tu m'as donnés tout au long de ce doctorat et du temps que tu m'as accordé aussi bien pour échanger sur le sujet de ma thèse que pour me soutenir moralement. Merci de m'avoir aidé à avoir confiance en moi.

Parmi vos nombreux conseils, je retiendrai, entre autres, la citation de Nicolas Boileau-Despréaux : « Ce qui se conçoit bien s'énonce clairement et les mots pour le dire arrivent aisément ».

J'aimerais aussi remercier mon second codirecteur et c'est pourquoi je vais passer par la langue de Shakespeare. I would like to thank **Dr. Paul Gammon**, my second co-supervisor for his permanent enthusiasm and curiosity about my subject. I am really grateful for the time you spent exchanging with me. Your patience has been guiding me on "the learning curve".

Je remercie chaleureusement **Judy Vaive** et **Isabelle Girard** de m'avoir accueilli au laboratoire et initié à la spectrométrie de masse. Thank you Judy for having taught me how to be rigorous, autonomous and responsible in laboratory. Many thanks for your patience, particularly for correcting my English. Je remercie Isabelle de m'avoir enseigné à produire correctement une analyse isotopique à partir d'un multicollecteur aussi capricieux que celui d'Ottawa. Grâce à vous deux, je me sens plus armée pour la suite.

Merci à **Joëlle Marion** de m'avoir révélé certains secrets de la dendrochronologie, d'avoir été disponible pour répondre à mes questions et de m'avoir appris quelques rudiments d'écologie sur le terrain.

Je remercie également les **Drs Charles Gobeil, Christophe Cloquet** ainsi que la **Dre Évelyne Thiffault** d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et d'évaluer mes travaux. Vos remarques et suggestions pour améliorer le manuscrit seront appréciées.

Ce projet de doctorat a été rendu possible grâce au financement du Programme des Géosciences Environnementales de Ressources Naturelles Canada.

Une thèse de doctorat ça prend du temps... en fait ça prend même beeeeeaaaauuucccouuuupppp de temps et heureusement que les amis, la famille et le *t'chum* sont là pour avancer plus aisément dans cette aventure. J'aimerais donc tous vous remercier car c'est aussi grâce à vous que j'ai pu décompresser, rigoler, discuter de tout sauf de la thèse (mais aussi de la thèse, ça colle à la peau ce truc-là !), refaire le monde, voyager... et me plaindre, un tout petit peu ! Pour m'avoir aidé à remplir ces différentes tâches, je nomme la *gang* de l'INRS – ETE (riprizente !), à commencer par les anciens. **Camille Armengaud**, alias Camouch, grâce à toi j'ai découvert la « night life », ou comment faire le *party* façon Québécoise ; **Daphné Freudiger**, alias la Duchesse, j'admire ta positive attitude et ta joie de vivre qui me font encore beaucoup de bien aujourd'hui. J'arrive ! ; **Pierre Masselot**, alias Pierrinounet ou $\pi\mathbb{R}^2$, en plus d'être un ami généreux, tu auras partagé une partie de ton monde avec moi, les statistiques, tu m'auras bien fait rire avec tes jeux de mots parfois très tirés par les

cheveux, et tu m'auras aidé à corriger certaines des coquilles de ce mémoire. You ROCK ! Les petits nouveaux mais plus si nouveaux que ça aujourd'hui, je pense à **Véronique Bouzaglou**, notre Montréalaise toujours d'attaque pour discuter pendant des heures ; **Dikra Khedhaouria**, notre maman à tous et spécialiste des guacamoles ; **Silvia Innocenti**, notre Italienne qui est venue se perdre dans l'hiver « glacial » du Québec, daï daï ! ; **Maxime Fossey**, avec toi c'est court mais intense ! ; **Étienne Foulon**, mon collègue (ou fantôme) de bureau qui arrivait à des heures bizarres mais qui travaillait aussi avec moi jusqu'à des heures bizarres, et qui m'aidait parfois à y voir plus clair ; **François Clayer**, toujours prêt à discuter politique, alimentation et environnement autour d'un « bon » *lunch* ; **Marc Laurencelle**, notre deuxième québécois, fin chercheur de « cochonneries culinaires » et de jeux de mots ; et enfin **Jeremy Panthou**, le dernier arrivé et le premier parti, mais tu es très vite devenu « un grand frère de la recherche » pour moi ainsi qu'un ami avec qui j'ai appris les astuces pour finir le Rubik's cube. A tous, je vous dis un grand merci et pour certains je vous souhaite bon courage pour finir votre doctorat. Je voudrais également remercier **Anais Morel**, une franco-québécoise bien loin de son pays d'adoption ; **Justine Jaguin**, pour m'avoir tenu compagnie à la fin de ma longue et périlleuse période passée à Ottawa ; et **Clémentine Panthou**, avec qui j'ai bien rigolé pendant ces soirées partagées. Merci aussi à la *gang* de **Donjons et Dragons** (et oui, le doctorat pousse parfois à faire des choses incongrues !), dirigée par notre maître épique, **Alexandre Bourke**. Merci de m'avoir permis d'intégrer votre aventure et surtout de m'avoir changé les idées au travers de quêtes épiques.

J'aimerais remercier d'autres personnes qui n'ont pas forcément fait partie de mon quotidien car elles se trouvent de l'autre côté de l'océan, mais qui m'ont aidé à tenir le cap grâce à leur visite en personne ou virtuelle. Je pense à **Joana Guerrin** qui a partagé mes premières angoisses, lorsque je tournais en rond dans notre appartement d'Hyderabad, pour savoir si j'allais être prise pour faire ce doctorat. Ça m'a aussi fait beaucoup de bien de te voir ici. Merci ; **Caroline Logerot**, une de mes partenaires de voyage toujours prête à me suivre dans mes pires délires. Merci pour ces sessions skype qui m'ont fait respirer et ce superbe voyage en Équateur ; **Élodie Monnier**, mon

amie depuis la 2^{ème} année de fac. Merci d'être venue. Même si ça a été court, tu m'as donné une bouffé d'air frais pour cette dernière ligne droite ; **Bibiche**, **Mathilde Baron**, alias Thildou, **Charlotte Devismes**, alias Chachou, **Sophie Alonso**, **Lorris Lemenager**, **Romarik Bression**, et **Sophia Bassim**, mes amis d'enfance, merci à vous tous d'être toujours présents dans ma vie et de m'avoir soutenu malgré la distance.

Mes derniers remerciements, mais non les moindres, sont adressés à ma famille. Je remercie infiniment mes parents, **Ildio** (papounet) et **Alice** (moune), de m'avoir toujours supporté dans mes choix et poussé à donner le meilleur de moi-même. Merci à vous d'avoir cru en mes rêves d'enfant et de m'avoir aidé à les élaborer en un projet concret. Je remercie également mon frère, **Damien**, qui m'a supporté à sa façon dans cette aventure. Tu seras toujours mon p'tit bro quoique tu fasses. Un merci tout spécial à mon amoureux, **Yohann Chiu**, statisticien de mes rêves, pour m'avoir écouté, conseillé et supporté (dans les deux sens du terme). Merci d'avoir veillé à ma ligne en t'improvisant chef cuisinier quand je n'avais pas le courage de me faire à manger ou en me fournissant mes pâtisseries préférées. Merci pour tes sourires, ta bonne humeur et tes surprises au quotidien.

Table des matières

Résumé	v
Abstract	vii
Remerciements	ix
Liste des tableaux	xvii
Liste des figures	xix
Introduction générale	23
Chapitre 1 - Revue de la littérature	31
1.1 L'industrie minière des sables bitumineux du nord-est de l'Alberta.....	33
1.1.1 Les caractéristiques principales.....	33
1.1.2 Les émissions atmosphériques de métaux et leurs impacts potentiels....	37
1.2 Les isotopes des métaux	40
1.2.1 La théorie générale.....	40
1.2.2 Les instruments et les procédures analytiques	42
1.2.3 L'utilisation des isotopes du Pb et du Zn en environnement.....	44
1.3 L'arbre : une archive naturelle des changements environnementaux	52
1.3.1 La formation des cernes	52
1.3.2 La dendrogéochimie	54
Chapitre 2 - Problématique, objectifs et approche	71
2.1 La problématique et les objectifs de recherche.....	73
2.2 L'approche de la recherche.....	75
Chapitre 3 - Synthèse des résultats	83
3.1 Le développement de protocole de préparation des échantillons de bois.....	85
3.1.1 La digestion des cernes	85
3.1.2 La découpe des cernes – Minimiser la contamination du Pb	88
3.1.3 La combinaison des cernes – Analyser les caractéristiques chimiques du Zn et du Pb	92
3.2 L'influence du climat sur les patrons de croissance	94

3.3	Les facteurs influençant les séries dendrogéochimiques	100
3.3.1	Les conditions climatiques	100
3.3.2	L'apport atmosphérique de Pb anthropique	104
3.3.3	Les processus géochimiques	106
3.3.4	Les processus physiologiques	110
Chapitre 4 - Articles		119
4.1	Article I – Influence of climate and industrial emissions on spruce tree-ring Pb isotopes analyzed at ppb concentrations in the Athabasca oil sands region	121
	Abstract.....	125
4.1.1	Introduction	126
4.1.2	Material and methods	129
4.1.3	Results.....	136
4.1.4	Discussion	140
4.1.5	Conclusion	149
	Acknowledgements	150
	References.....	150
4.2	Article II – Tree-ring sampling and treatment protocol to evaluate Zn isotopes in the Athabasca oil sands region	161
	Abstract.....	165
4.2.1	Introduction	166
4.2.2	Material and methods	169
4.2.3	Results.....	177
4.2.4	Discussion	182
4.2.5	Conclusion	186
	Acknowledgements	186
	References.....	187
Chapitre 5 - Apports de la recherche et perspectives.....		201
5.1	Les apports de la recherche.....	203
5.1.1	Le protocole de préparation des échantillons	203
5.1.2	La géochimie environnementale	204
5.1.3	L'influence de l'extraction des sables bitumineux sur les séries dendrogéochimiques.....	205

5.2	Les perspectives de la recherche	207
5.2.1	Les isotopes du zinc dans le <i>continuum</i> sol-arbre	207
5.2.2	Les isotopes non-traditionnels en dendrogéochimie.....	208
5.2.3	L'importance des conditions climatiques lors d'études géochimiques environnementales.....	209
5.2.4	Les sables bitumineux : impacts futurs	210
	Références bibliographiques	211
	Annexes	239
A	Protocole de traitement des échantillons de bois	241
B	Résultats des mesures des cernes.....	247
C	Résultats des analyses obtenues pour les cernes de croissance des arbres...	253
D	Résultats des analyses obtenues pour les horizons des sols.....	267

Liste des tableaux

Tableau 1	Synthèse de la littérature de l'année 2014, triée par ordre de parution, sur l'utilisation des rapports isotopiques du Pb dans les études environnementales ...	46
Tableau 2	Synthèse de la littérature récente, triée par ordre de parution, sur l'utilisation des rapports isotopiques du Zn pour caractériser les processus biogéochimiques*	50
Tableau 3	Synthèse de la littérature récente, triée par ordre de parution, sur l'utilisation des rapports isotopiques du Zn pour la caractérisation de sources de contaminants*	51
Tableau 4	Classification des éléments chimiques selon les besoins de l'arbre	58
Tableau 5	Potentiel de mobilité radiale de certains éléments dans le xylème	59
Tableau 6	Revue de la littérature, triée par ordre de parution, sur l'utilisation des isotopes du Pb dans les cernes de croissance d'arbres, dans des contextes de pollution.....	62
Tableau 7	Revue de la littérature depuis 2010, triée par ordre de parution, sur l'utilisation des isotopes du Zn dans les plantes	65
Tableau 8	Résultats des analyses exploratoires par ICP-MS des concentrations de certains éléments dans les cernes de croissance	86
Tableau 9	Revue de la littérature non exhaustive, triée par ordre de parution, rapportant les concentrations de certains éléments métalliques dans différentes espèces de conifères	86
Tableau 10	Corrélations statistiques significatives entre les caractéristiques du Pb, le BAI et les paramètres climatiques	102
Tableau 11	Tendances radiales des éléments analysés dans les cernes d'épinettes blanches des deux sites et pouvant être liées aux processus physiologiques	117
Table 12	Studied site description	132
Table 13	Tree-ring Pb concentrations in previous studies of Pb contamination	137
Table 14	Significant statistical correlations between Pb in tree rings, growth increment and climate factors	139
Table 15	Study sites description	171

Table 16	Summary of reference materials analyzed for Zn isotopic ratios*	176
Table 17	Soil analyses for selected sites	181
Table 18	Summary of studies reporting Zn radial translocation for different conifer species.....	185

Liste des figures

Figure 1	Localisation des sables bitumineux dans la partie nord-est de l'Alberta.....	34
Figure 2	Profil stratigraphique de la région de la rivière Athabasca du nord-est de l'Alberta	35
Figure 3	Méthode de forage <i>in situ</i> (A) SCV et (B) DGSV utilisées pour l'extraction des sables bitumineux.....	36
Figure 4	Schéma d'un ICP-MS-MC Nu Plasma de Nu instruments.....	43
Figure 5	Principaux processus induisant un fractionnement isotopique du Zn	49
Figure 6	Série de largeur de cernes de croissance du cœur vers l'écorce (de gauche à droite) d'une épinette blanche (<i>Picea glauca</i> [Moench] Voss), échantillonnée en 2010 sur l'un des sites d'étude en Alberta	53
Figure 7	Schéma représentant les mouvements potentiels des éléments au sein de l'arbre.	58
Figure 8	Carte localisant les sites d'étude (2 et 3) par rapport à la région d'extraction des sables bitumineux de la rivière Athabasca (zones noires).....	77
Figure 9	Photographies de la population d'arbres du site 2 (A et C), d'une section d'arbre échantillonnée (B), et des horizons de sol sous-jacents (D)	78
Figure 10	Photographies de la population d'arbres du site 3 (A et B), et des horizons de sol sous-jacents (C)	79
Figure 11	Schéma résumant les différentes étapes de l'approche menant à l'analyse des concentrations des métaux et des isotopes du Pb et du Zn dans les cernes de croissance des arbres	81
Figure 12	Résultats du recouvrement (%) des concentrations de Zn et de Pb pour les quatre méthodes de digestion	88
Figure 13	Photographie illustrant la découpe grossière, en haut à gauche, et la découpe fine, en bas à droite.....	89
Figure 14	Comparaison des trois méthodes de découpe (grossière, fine et sans précautions) pour les concentrations (A) et les isotopes (B) de Pb des cernes des arbres du site 3 de 1964 à 1968 et 1978 à 1982.....	91

Figure 15	Comparaison de la concentration de Zn (A) et du rapport $\delta^{66}\text{Zn}$ (B) dans les cernes de croissance combinés et individuels.....	93
Figure 16	Largeur de cerne indicée moyenne comparée à l'accroissement de la surface terrière indicé moyenne des sites 2 (A) et 3 (B)	95
Figure 17	Comparaison de la surface terrière moyenne du site 2 avec les précipitations (A) et la température minimum (B)	97
Figure 18	Comparaison de la surface terrière moyenne du site 3 avec les précipitations (A) et la température minimum (B)	98
Figure 19	Évolutions du début et de la fin de la croissance reportées en nombre de jours juliens pour la région d'étude.....	100
Figure 20	Comparaison des concentrations de Pb dans les cernes de croissance avec les précipitations totales (A) ainsi que le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ avec les précipitations totales et la température minimum (B) de 1922 à 2009	103
Figure 21	Comparaison des concentrations de Pb dans les cernes de croissance du site 3 avec le facteur d'enrichissement du Pb calculé dans les sédiments de lac du delta Peace-Athabasca	104
Figure 22	Valeurs du rapport $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ en fonction des valeurs du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ des données du site étudié et de la littérature	106
Figure 23	Comparaison de la concentration de Pb (A), du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (B) et du pH (C) dans les horizons de sol des sites 2 (vert clair) et 3 (vert foncé)	107
Figure 24	Comparaison des concentrations de Zn (A) et du rapport $\delta^{66}\text{Zn}$ (B) obtenues pour le Zn des phases labile (AA5) et non-labile (ER) des horizons de sol du site 2.	109
Figure 25	Comparaison des concentrations de Zn (A) et du rapport $\delta^{66}\text{Zn}$ (B) obtenues pour le Zn des phases labile (AA5) et non-labile (ER) des horizons de sol du site 3.	110
Figure 26	Comparaison des profils de concentration des macronutriments (P et K (A), Ca et Mg (B)) avec la zone de transition aubier-duramen	111
Figure 27	Comparaison des profils de concentration des micronutriments (Fe et Cu (A), Mn et Zn (B)) avec la zone de transition aubier-duramen	113

Figure 28	Comparaison des profils du rapport $\delta^{66}\text{Zn}$ des sites 2 (courbe rouge) et 3 (courbe saumon) avec la zone de transition aubier-duramen	116
Figure 29	Location of the studied site relative to the main mining area (black area) in the Northern Athabasca Oil Sands Region (NAOSR)	131
Figure 30	The Pb concentration (a) compared to isotopic ratios $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (b) in tree rings for the selected site	136
Figure 31	The Pb concentration (a) compared to the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios (b) and pH (c) in organic (L, F, H) and mineral horizons (Ae, Bf, Bm1, Bm2) for the studied site	138
Figure 32	Example of the correlation evolution of P_{total} with Pb concentrations (open circles) and BAI index (grey circles)	139
Figure 33	The BAI index (grey circles) compared to P_{total} (vertical bars) and T_{min} (dash curve)	142
Figure 34	The Pb concentration (open circles) compared to P_{total} (vertical bars) ...	144
Figure 35	The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio (black circles) compared to P_{total} (vertical bars) and T_{min} (dash curve)	145
Figure 36	The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ as a function of $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ values for the studied site and literature data	148
Figure 37	Location of the studied sites relative to the main mining area (black surfaces) in the Northern Athabasca Oil Sands Region (NAOSR)	170
Figure 38	$\ln(^{66}\text{Zn}/^{68}\text{Zn})$ as a function of $\ln(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})$ obtained from NIST-SRM 683 isotopic ratios doped with NIST 976 Cu	174
Figure 39	The $\delta^{68}\text{Zn}$ as a function of $\delta^{66}\text{Zn}$ values of all tree-ring samples investigated	175
Figure 40	Tree-ring zinc concentration of pooled samples (black circles) compared to the concentrations obtained for the four individual trees (grey circles; grey triangles; open diamonds; grey squares) and their average concentration (grey cross) for the three test periods.....	177
Figure 41	Tree-ring $\delta^{66}\text{Zn}$ values of pooled samples (black circles) compared with values obtained for the four individual trees (grey circles; grey triangles; open diamonds; grey squares), and their weighted $\delta^{66}\text{Zn}$ average (grey cross) for the three test periods	178

Figure 42 Tree-ring zinc concentrations and $\delta^{66}\text{Zn}$ ratios for (a) site 2 (black circles and diamonds, respectively) and (b) site 3 (grey circles and diamonds)..... 180

Figure 43 The pH profile for soil horizons of sites 2 (black circles) and 3 (grey circles)..... 181

Introduction générale



Industrie des sables bitumineux



Rivière Athabasca



Échantillons de troncs d'arbres

Depuis 1967, l'industrie des sables bitumineux dans le nord-est de l'Alberta est devenue une composante principale de la production énergétique du Canada et un facteur majeur pour son économie (Burrowes *et al.*, 2011). Cela en fait un secteur de développement intensif et permet au Canada de devenir un exportateur de pétrole substantiel vers les États-Unis. Le Canada est ainsi le troisième pays producteur de pétrole au monde après l'Arabie Saoudite et le Venezuela (CAPP, 2014, ONÉ, 2006). Cependant, toute activité minière génère des impacts sur l'environnement, c'est pourquoi il est nécessaire que les autorités décisionnelles puissent planifier et promouvoir le développement durable de ces ressources. En effet, plusieurs études environnementales ont montré que des contaminants provenant des opérations d'extraction et des procédés d'amélioration des sables bitumineux sont dispersés dans l'environnement (Cho *et al.*, 2014, Jautzy *et al.*, 2013, Kelly *et al.*, 2010, Kelly *et al.*, 2009, Proemse *et al.*, 2012, Savard *et al.*, 2014, Watmough *et al.*, 2014, Whitfield *et al.*, 2010). Ces contaminants ont été caractérisés par des métaux comme le plomb (Pb), le mercure (Hg), le nickel (Ni), l'arsenic (As), le cuivre (Cu), le zinc (Zn) et le cadmium (Cd), par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), du dioxyde de carbone (CO₂), des oxydes de soufre (SO_x), ou encore des oxydes d'azote (NO_x). Ils engendrent une augmentation des concentrations dans l'eau de la rivière Athabasca, la végétation, les sols, la neige, l'eau de ruissellement et les sédiments de lac. En effet, le contexte naturel local est tel que ces composés sont généralement très faiblement concentrés. D'autres études ont noté un impact possiblement néfaste sur les invertébrés aquatiques (Farwell *et al.*, 2009, Wiseman *et al.*, 2013), les amphibiens (Pollet et Bendell-Young, 2000), les plantes (Leishman *et al.*, 2013), les poissons (Lacaze *et al.*, 2014, Lister *et al.*, 2008) et les oiseaux (Gentes *et al.*, 2006). Les résultats de ces études suggèrent des modifications au sein d'organismes et de systèmes écologiques. Hormis deux études menées dans les sédiments de lacs sur les HAP (Jautzy *et al.*, 2013) et dans les arbres sur les effets des SO_x et des NO_x (Savard *et al.*, 2014), les résultats obtenus ne permettent pas de donner une perspective temporelle à long terme des impacts éventuels liés à l'extraction des sables bitumineux sur l'environnement. De plus, l'origine claire des contaminants reste souvent à déterminer.

L'arbre constitue potentiellement une excellente archive des conditions de son environnement car il a la capacité d'absorber et de fixer des éléments présents dans l'atmosphère lors de la formation de ses cernes (Amato, 1988). Dans des contextes tempérés et tempérés-froid où la croissance est rythmée par les saisons, la formation de cernes annuels permet la datation précise des événements enregistrés par l'arbre. De plus, c'est un organisme vivant influencé par les conditions environnementales et notamment les conditions climatiques (ex. température, précipitation, ensoleillement). Ces dernières jouent un rôle particulier dans la formation du cerne en déterminant en majeure partie ses caractéristiques physiques. En contrôlant l'ouverture des stomates, les conditions climatiques influencent l'ascension de la sève et l'assimilation des éléments (Bégin *et al.*, 2010). Par exemple, le Zn est activement assimilé car c'est un élément essentiel, tandis que le Pb est passivement assimilé car il s'agit d'un élément non-essentiel. L'arbre est également intéressant de par sa position au centre du *continuum* atmosphère-hydrosphère-pédosphère. Ainsi, l'avènement de la dendrogéochimie au début des années 70 a permis de suivre les changements historiques de la chimie du sol et de l'atmosphère (Watmough, 1997). Bien que l'étude de Ault *et al.* (1970) n'ait pas montré de résultats concluants, ces auteurs furent les premiers à analyser les concentrations et les isotopes du Pb dans des cernes de croissance. Cette étude a ouvert la voie à l'utilisation de la dendrogéochimie pour les suivis de pollution. Les études qui ont succédé ont montré des variations dans les concentrations de Pb et de Cd des cernes de croissance datés des années 20, qui ont été interprétées comme étant liées au développement industriel (Kardell et Larsson, 1978, Rolfe, 1974, Ward *et al.*, 1974). Les séries géochimiques des cernes de croissance peuvent donc être utilisées pour constituer une sorte de registre des contaminants provenant des activités humaines.

La dendrogéochimie est définie par la capacité de chaque cerne annuel à refléter, au moins partiellement, la chimie de l'environnement de l'arbre lors de la formation de ce cerne. La tige de l'arbre est souvent comparée à une colonne échangeuse d'ions dû à la présence de groupes carboxyles formant des sites d'échanges pour certains cations (Watmough, 1997). Ainsi, les séquences des cernes de croissance constituent

autant de séries géochimiques résultant de l'assimilation d'éléments au niveau des structures anatomiques de l'arbre et permettant d'obtenir une perspective temporelle. La dendrogéochimie se base donc sur les caractéristiques chimiques propres des cernes. En utilisant les concentrations et les rapports isotopiques de certains éléments enregistrés par les cernes, il est possible d'identifier et de différencier les sources des contaminants.

Certaines sources, naturelles ou anthropiques, possèdent une signature isotopique propre, liée au rapport de deux isotopes qui se différencient par leurs nombres de neutrons (Hoefs, 2009). Ainsi, il est possible de déterminer la provenance des métaux enregistrés dans les cernes des arbres échantillonnés dans la région des sables bitumineux. En connaissant les signatures isotopiques du Pb et du Zn liées aux opérations d'extraction des sables bitumineux et à l'histoire de la région, il devient possible de les comparer avec les rapports isotopiques des métaux analysés dans les cernes de croissance des arbres. Cependant, les isotopes de ces deux éléments ne sont pas affectés par les processus naturels de la même manière. Au niveau du système terrestre, la composition isotopique du Pb varie suivant des réactions de désintégration radioactive uranium-thorium et du mélange de Pb provenant de sources différentes. Les isotopes ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb sont issus de ces réactions (Komárek *et al.*, 2008). Par exemple, la signature isotopique du Pb émis dans l'atmosphère par l'extraction des sables bitumineux peut varier selon l'âge du réservoir extrait. En revanche, les isotopes du Zn peuvent être affectés par divers processus de fractionnement. Par exemple, les processus de métallurgie induisent un fractionnement isotopique du Zn lors de l'évaporation, ce qui a pour effet d'appauvrir en isotopes lourds la phase émise par les cheminées (Bigalke *et al.*, 2010, Mattielli *et al.*, 2009, Sonke *et al.*, 2008). D'autre part, lors de l'incorporation naturelle du Zn dans les différentes parties des plantes et des arbres, depuis le sol, un fractionnement isotopique a lieu (Houben *et al.*, 2014, Viers *et al.*, 2007, Weiss *et al.*, 2005). Généralement, les racines sont enrichies en isotopes lourds par rapport à la solution du sol, alors que les feuilles sont appauvries par rapport aux racines. Cependant, aucune étude n'a évalué le fractionnement isotopique du Zn dans les cernes de croissance des arbres dans un

environnement boréal. C'est pourquoi ce dernier aspect sera méticuleusement traité avant de pouvoir considérer l'utilisation des isotopes du Zn des arbres comme indicateur environnemental.

Un autre aspect important à considérer est l'influence que peuvent avoir les conditions climatiques sur les séries dendrogéochimiques. Les paramètres climatiques, tels que la température et les précipitations, peuvent influencer l'assimilation par les racines et la disponibilité des éléments présents dans le sol. Par exemple, la diminution du couvert neigeux liée à une augmentation des températures peut directement influencer l'état des racines en ne les protégeant pas du froid glacial de l'hiver (Tierney *et al.*, 2001). Par conséquent, leur capacité d'assimilation peut diminuer au printemps et influencer les concentrations d'éléments dans les cernes ainsi que la croissance.

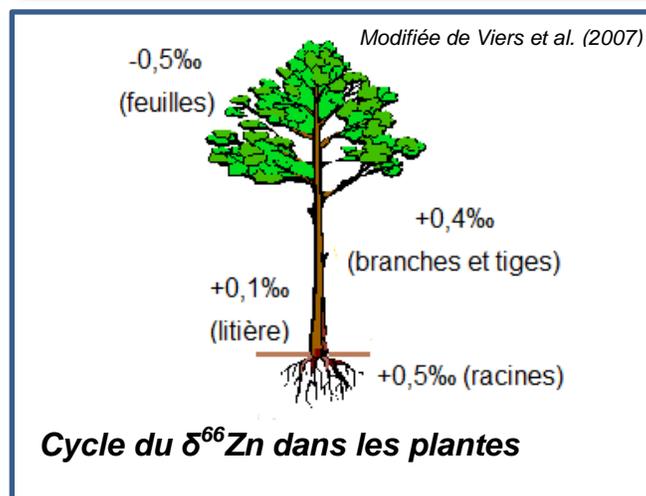
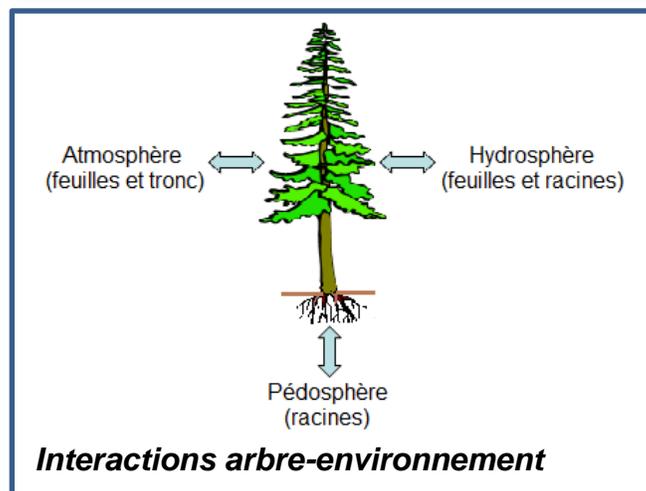
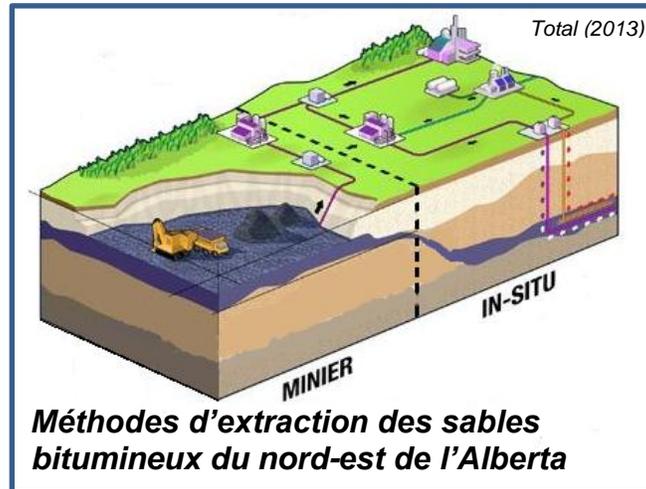
Les processus de translocation radiale des éléments dans les cernes des arbres sont un autre aspect à ne pas négliger. Les processus physiologiques, la duraminisation ou encore la mobilité des éléments peuvent être à l'origine de cette translocation (Cutter et Guyette, 1993). Cette dernière peut rendre l'interprétation dendrogéochimique complexe, voire impossible, en redistribuant radialement les éléments dans le tronc. Ainsi, elle masque les tendances dans les séries temporelles des métaux potentiellement associées à des changements environnementaux.

Ce projet de thèse s'est donc attelé à étudier les possible influences de l'extraction des sables bitumineux et des conditions climatiques sur le cycle des métaux de la forêt boréale en utilisant les concentrations des éléments essentiels (Zn, Cu, Fe, Ca, Mg, Mn, K et P) et non essentiels (Pb), et les isotopes du Pb et du Zn dans des arbres et des sols. Pour ce faire, un important développement de méthodes a été mis en œuvre afin d'analyser les concentrations et les isotopes des éléments dans les cernes des arbres. Les résultats obtenus ont été comparés aux résultats d'autres échantillons de la région des sables bitumineux pour tenter de distinguer les apports atmosphériques (anthropiques et/ou naturels) aux sites sélectionnés. L'influence des conditions climatiques a été évaluée grâce à une approche statistique, permettant de mieux appréhender les mécanismes responsables des profils observés. Les profils des

éléments (concentrations et isotopes) ont également été méticuleusement étudiés pour évaluer et comprendre l'influence de certains processus physiologiques de l'arbre.

Ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres. Le **Chapitre 1** dresse la revue de la littérature, entre autres, sur : (1) les émissions atmosphériques de métaux et leurs impacts potentiels dans la région des sables bitumineux du nord-est de l'Alberta ; (2) l'utilisation des isotopes du Zn et du Pb dans les études environnementales ; (3) les fondements de la dendrogéochimie. Le **Chapitre 2** expose la problématique, les objectifs et l'approche de ce projet de thèse. Les résultats majeurs et les conclusions principales de ce travail de recherche sont présentés dans le **Chapitre 3**. Ce dernier porte sur le développement de méthodes pour, notamment, analyser les isotopes du Pb et du Zn dans les cernes des arbres. Il présente également l'influence de divers facteurs (conditions climatiques et translocation) sur les patrons de croissance et les séries dendrogéochimiques. Le **Chapitre 4** présente deux articles sur le point d'être soumis à des revues avec comité de lecture par les pairs. Le premier article traite de l'influence du climat et des émissions industrielles sur les rapports isotopiques de Pb analysés à des concentrations de l'ordre de la partie par milliard dans les cernes d'épinettes blanches de la région des sables bitumineux. Le second article présente un protocole de préparation des échantillons pour analyser les isotopes du Zn dans les cernes ainsi que des hypothèses pour interpréter ces nouveaux résultats. Le **Chapitre 5** clôt ce manuscrit en présentant les innovations apportées par cette étude, de même que les perspectives de recherche possible dans le domaine de la dendrogéochimie.

Chapitre 1 - Revue de la littérature



Ce chapitre introductif développe le contexte dans lequel s'insère ce projet de thèse en présentant l'état des connaissances sur l'industrie des sables bitumineux. Par la suite, il expose le potentiel que peuvent avoir les isotopes des métaux comme le zinc et le plomb des cernes de croissance pour étudier l'impact des activités humaines sur l'environnement ainsi que les processus biogéochimiques.

1.1 L'industrie minière des sables bitumineux du nord-est de l'Alberta

1.1.1 Les caractéristiques principales

Le principe de l'industrie minière des sables bitumineux est d'extraire le bitume d'un mélange de sable, d'argile et d'eau (Harner *et al.*, 2011). La phase minérale représente 82% du mélange total et est composée à 95% de quartz, 2 à 3% de feldspath et 2 à 3% de paillette de mica. Les meilleurs gisements peuvent contenir jusqu'à 18% de bitume alors que les moins productifs en renferment moins de 6%. Les sables bitumineux du Canada sont situés en majeure partie sous la forêt boréale, dans la partie nord-est de la province de l'Alberta. Ils sont répartis dans les régions des rivières Peace et Athabasca ainsi que du lac Cold avec, respectivement, des étendues d'au moins 976 000, 4,3 millions et 729 000 hectares (Figure 1 ; modifiée de Musial *et al.*, 2012).

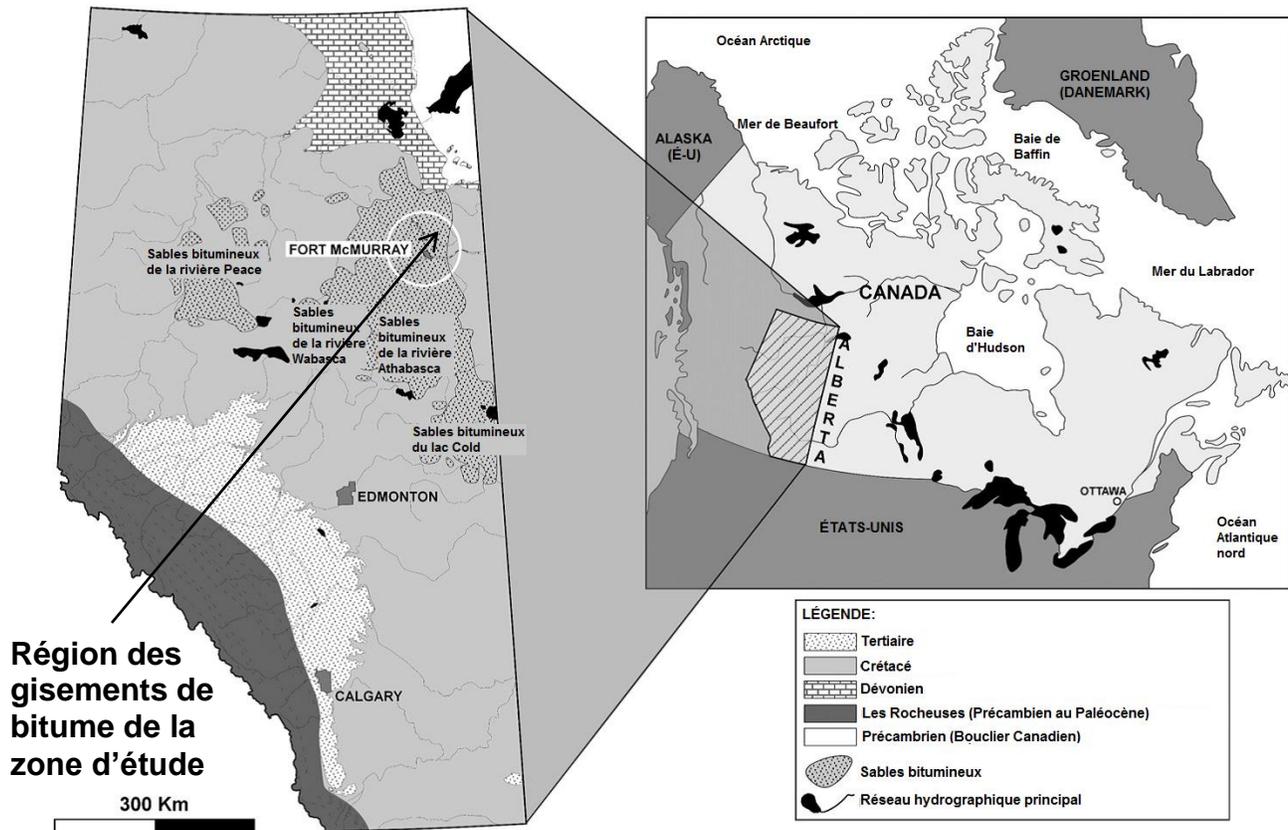


Figure 1 Localisation des sables bitumineux dans la partie nord-est de l'Alberta

Le bitume de la région de la rivière Peace se trouve principalement dans des réservoirs carbonatés datant de l'époque du Mississippien (période du Carbonifère ; Adams *et al.*, 2013), mais également de la période du Permien et l'époque du Crétacé Inférieur (Buschkuehle *et al.*, 2007, Zhou *et al.*, 2008). Dans la région du lac Cold, le bitume est piégé dans des réservoirs de grès datant de l'époque du Crétacé Inférieur, entre les étages du Barrémien et de l'Aptien Inférieur (Formation de McMurray – Groupe de Mannville Inférieur). Cependant, le réservoir principal se trouve dans des schistes de la Formation de Clearwater datant de l'Albien (Groupe de Mannville Supérieur ; Zhou *et al.*, 2008). Les réserves de bitume de la région de la rivière de l'Athabasca se trouvent également dans des grès de la Formation de McMurray (Figure 2 ; modifiée de ONÉ, 2000). Elles forment des lits riches en sables interstratifiés de grès, de silt, et d'argilite liés à une évolution paléogéographique de type environnement

fluvial à marin (Hein et Cotterill, 2006, Musial *et al.*, 2012, Zhou *et al.*, 2008). La Formation de Clearwater joue le rôle de couche imperméable en scellant le réservoir de bitume dans cette région des sables bitumineux (Zhou *et al.*, 2008). Une discordance sépare la Formation de McMurray des calcaires dolomités datant de l'époque du Dévonien Supérieur (Formation de Grosmont ; Musial *et al.*, 2012). Ces carbonates contiennent également du bitume dans les régions de la rivière Peace et Athabasca, et se situent à une profondeur comprise entre 200 m dans l'est et 1 000 m dans l'ouest (Buschkuehle *et al.*, 2007).

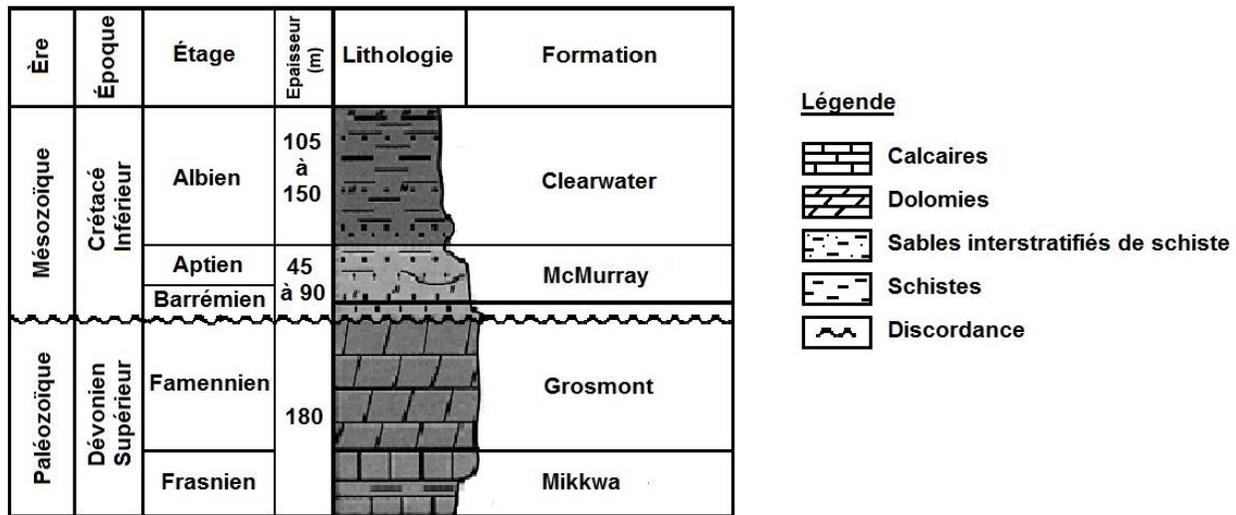


Figure 2 Profil stratigraphique de la région de la rivière Athabasca du nord-est de l'Alberta

Le bitume est généralement très visqueux comparé aux réservoirs pétroliers conventionnels, c'est pourquoi il n'est pas possible d'utiliser les méthodes d'extraction classiques par forage. L'extraction du bitume requiert des méthodes à ciel ouvert, ou des méthodes *in situ* lorsque les dépôts sont situés à une profondeur supérieure à 70 m (Figure 3 ; modifiée de ACP, 2014). L'extraction à ciel ouvert du bitume gisant près de la surface, à l'aide de pelleteuses géantes et de camions, pourrait générer 35 milliards de barils de pétrole (ONÉ, 2004). En revanche les méthodes d'extraction *in situ*, comme la stimulation cyclique par vapeur d'eau (SCV ; Figure 3A) ou encore le drainage par gravité stimulé par injection de vapeur (DGSV ; Figure 3B), permettraient d'extraire le

reste situé plus en profondeur, soit plus de 80% des réserves (ACPP, 2014). Une fois extrait du réservoir, le bitume doit subir des étapes de séparation par de l'eau chauffée, et de valorisation par ajout d'hydrogène et retrait de carbone pour le raffiner en un pétrole brut plus léger et plus facilement transportable. Les résidus formés (mélange de sable, d'argile, d'eau et de petite quantité de pétrole résiduel) sont acheminés vers des bassins de rétention.

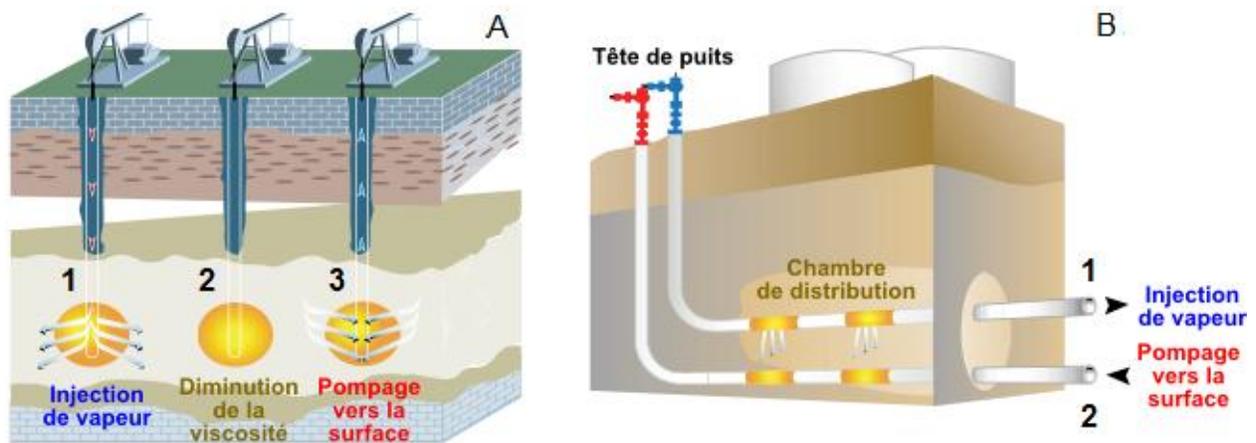


Figure 3 Méthode de forage *in situ* (A) SCV et (B) DGSV utilisées pour l'extraction des sables bitumineux

D'après l'Alberta Energy and Utilities Board, le volume initial que représentent les sables bitumineux en place est d'environ 280 milliards de mètres cubes, soit 1 700 milliards de barils de bitume (ONÉ, 2006). La quantité de matériel qu'il est possible d'exploiter avec les techniques d'extraction actuelles représente 28 milliards de mètres cubes, soit 178 milliards de barils. A terme, il est estimé que 50 milliards de mètres cubes de bitume (315 milliards de barils), soit ~19% du total, seront récupérables. De 1995 à 2013, la production de bitume est passée de ~480 mille barils à ~1,9 million par jour. Les objectifs pour 2030 sont d'atteindre une production de 4,8 millions de barils par jour (CAPP, 2014).

Un développement minier d'une telle ampleur entraîne forcément des modifications du paysage et des perturbations environnementales. C'est pourquoi il est important de bien cerner les éventuels impacts environnementaux que peut entraîner cette industrie. Par exemple, lors du processus d'extraction et de la transformation du bitume, ou lors de la rétention par des bassins contenant l'eau résiduelle, une contamination de l'environnement peut être induite. La déforestation ainsi que la destruction des tourbières affectent également l'écozone boréale. En effet, en 2012, 84 395 hectares de sol ont été perturbés par les processus d'extraction à ciel ouvert (Alberta Government, 2014). Les autorités décisionnelles doivent donc planifier et promouvoir le développement durable de ces ressources ainsi que la préservation de l'intégrité des écosystèmes boréaux, autant que possible. Ainsi, des programmes de réhabilitation des sols ont vu le jour et ont permis de restaurer environ 7 700 hectares de sol perturbés (Alberta Government, 2014).

1.1.2 Les émissions atmosphériques de métaux et leurs impacts potentiels

Certains des impacts de l'industrie des sables bitumineux sur l'environnement ont été reliés aux apports atmosphériques de métaux. En effet, plusieurs sources potentielles de contamination atmosphérique ont été identifiées (Landis *et al.*, 2012, WMDRC, 2011). Ces sources sont décrites ci-dessous.

- (1) L'extraction à ciel ouvert des sables bitumineux et les processus industriels formant des matériaux de procédé (ex. bitume et coke).
- (2) Les poussières diffuses des bassins de rétention.
- (3) Les routes construites à partir de matériaux extraits des réservoirs (ex. calcaire, mort-terrain et bitume) ainsi que le transport sur les sites d'extraction.
- (4) La combustion de gaz naturel par torchères pour générer la vapeur nécessaire à l'extraction *in situ*.

Des études environnementales ont identifié certains impacts à l'échelle locale, rattachés à ces émissions dans la région du nord-est de l'Alberta. Plusieurs d'entre

elles ont montré qu'il existe un gradient des concentrations en métaux dans différents types d'échantillons. Kelly *et al.* (2010) ont effectivement montré une contamination par transport aérien provenant de l'extraction des sables bitumineux qui diminue de l'amont vers l'aval, jusqu'à une distance comprise entre 50 et 85 km par rapport au cœur des opérations. Ces auteurs ont déduit que les particules en suspension de l'air contiennent des métaux, comme le plomb (Pb), le mercure (Hg), le nickel (Ni), l'arsenic (As), le cuivre (Cu), le zinc (Zn) et le cadmium (Cd), et que cela engendrait une augmentation des concentrations de ces mêmes contaminants dans l'eau de la rivière Athabasca, la végétation, les sols, la neige et l'eau de ruissellement. En mesurant directement les dépôts atmosphériques, Bari *et al.* (2014) ont observé la même tendance, avec une diminution des dépôts en fonction de la distance par rapport aux sources d'émissions. Par exemple, ils enregistrent des dépôts de Zn compris entre 98 et 374 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{mois}$, de Pb entre 10 et 174 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{mois}$, de Mn entre 305 et 3816 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{mois}$, de Ni entre 19 et 92 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{mois}$ à proximité de l'industrie des sables bitumineux. En outre, au-delà de 45 km les accumulations de métaux sont beaucoup plus faibles (Zn : 12 à 92 ; Pb : 4 à 18 ; Mn : 28 à 726 ; et Ni : 1 à 14 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{mois}$). Watmough *et al.* (2014) ont montré que les dépôts de Ca et de Mg dépassent les dépôts de S et que cela pourrait atténuer l'acidification potentielle des sols environnant le centre minier (jusqu'à 20 km). De plus, ils ont prévu qu'une augmentation de la saturation en cations métalliques, du pH et du rapport Ca/Al affecterait les sols à proximité de l'industrie (< 3 km). Une autre étude, couplant l'analyse des concentrations d'éléments d'échantillons de lichens avec une approche de modélisation de récepteur, a permis d'identifier la contribution des sources citées précédemment pour différents métaux (Landis *et al.*, 2012). Il semblerait que des quatre types de sources citées plus haut, la source (1) compte pour ~15% des apports dans les lichens, la source (2) pour ~19%, la source (3) pour ~15%, et la source (4) pour ~23%. De plus, des apports de poussières diffuses ont été identifiés chez les lichens collectés jusqu'à une distance de 20 km par rapport au cœur des opérations (Edgerton *et al.*, 2012, Landis *et al.*, 2012). Aussi, les concentrations de certains éléments métalliques sont plus élevées dans les lichens des sites proximaux que ceux des sites distaux (ex. plomb (Pb), aluminium (Al), vanadium (V), nickel (Ni), calcium

(Ca), magnésium (Mg), fer (Fe), cuivre (Cu), etc.). En revanche, ces mêmes lichens n'ont pas enregistré de variations particulières de concentration et d'isotopes du Hg (Blum *et al.*, 2012). À une distance de ~200 km au nord des opérations, aucune évidence d'apport atmosphérique de métaux (Pb, Sb, As et Hg) issus de l'industrie des sables bitumineux n'a été détectée dans des sédiments de lac du delta Peace/Athabasca (Wiklund *et al.*, 2012).

Cependant, dans cette même région, les apports atmosphériques émis par l'industrie des sables bitumineux ont été caractérisés comme étant faiblement concentrés en métaux par rapport à d'autres types d'industries comme les fonderies (Edgerton *et al.*, 2012, Guéguen *et al.*, 2011, Kelly *et al.*, 2010). À titre d'exemple, la concentration moyenne de Pb est de 2,45 ppm dans des lichens situés dans un rayon de 50 km par rapport au cœur des opérations (Edgerton *et al.*, 2012, Graney *et al.*, 2012), tandis que des concentrations comprises entre 150 et 1200 ppm ont été reportées dans des lichens avoisinant des centres urbains ou miniers (Spiro *et al.*, 2004). Récemment, une étude menée dans la région du lac Cold a montré que les méthodes d'extraction *in situ* pourraient réduire les émissions de métaux (Skierszkan *et al.*, 2013). Depuis la mise en place de l'extraction *in situ* en 1985, aucun enrichissement significatif en métaux (As, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb et V) dans des sédiments de lac n'a été observé.

Les résultats de ces études permettent d'identifier des modifications au sein de systèmes écologiques jusqu'à une distance d'au moins 50 km par rapport au cœur des opérations. Cependant, outre la relation possible de cause-à-effet suggérée par la distribution spatiale des contaminants, ces résultats ne permettent pas de caractériser clairement les origines des contaminants et d'objectivement identifier l'extraction des sables bitumineux comme source de contaminants présents dans l'environnement. Ils ne donnent pas non plus de perspective temporelle à long terme à haute résolution (ex. annuelle). Les deux sections suivantes présentent l'avantage d'utiliser les isotopes stables des métaux dans les études environnementales et plus particulièrement lorsque couplés à la dendrochronologie.

1.2 Les isotopes des métaux

Certaines sources, naturelles ou anthropiques, possèdent une signature isotopique propre pour certains éléments donnés, grâce au rapport de deux isotopes qui se différencient par leur nombre de neutrons. En comparant les rapports isotopiques de ces éléments provenant des sources à ceux d'échantillons de sol, de sédiments de lac, d'eaux souterraines ou de surfaces, ou encore de particules atmosphériques, il devient possible de distinguer leur origine dans l'environnement. La systématique des isotopes des métaux pourrait donc permettre de déterminer la provenance des métaux dans l'environnement de la région des sables bitumineux.

1.2.1 La théorie générale

Les isotopes d'un élément peuvent être stables, radioactifs ou radiogéniques. Un isotope d'un élément léger est dit stable lorsque son noyau contient un nombre de protons et de neutrons approximativement égal et qu'il ne subit aucune variation au cours du temps (Hoefs, 2009). Un isotope radioactif est instable et possède un noyau lourd ayant un excès de protons ou de neutrons. Par réaction(s) spontanée(s), l'isotope radioactif crée de nouveaux noyaux plus stables et plus légers en émettant un rayonnement (γ) et une particule (α ou β). Parfois, au terme de ces réactions se forme un noyau stable : il s'agit d'un isotope radiogénique (Komárek *et al.*, 2008). La désintégration radioactive est un des processus pouvant créer des variations dans l'abondance des isotopes radioactifs et radiogéniques.

Dans les études environnementales, l'analyse des isotopes stables des métaux est basée sur le rapport isotopique R défini par (éq.1 ; Johnson *et al.*, 2004) :

$$R = \frac{\text{isotope lourd}}{\text{isotope léger}} \quad (\text{éq. 1}).$$

Les rapports des isotopes stables peuvent être modifiés par l'effet isotopique. Ce dernier est causé par la différence de masse entre les isotopes d'un élément pouvant conférer des propriétés physiques et chimiques différentes aux molécules. On parle de fractionnement isotopique dépendant de la masse (Hoefs, 2009). Dans ce cas, l'effet isotopique est moins important pour les éléments lourds. Ces derniers sont également enrichis dans les espèces ou molécules ayant un fort potentiel de liaison. Par conséquent, les isotopes légers sont plus réactifs. Dans certains cas particuliers, il peut y avoir un fractionnement indépendant de la masse.

Le rapport isotopique permet de mesurer le fractionnement isotopique ayant lieu dans l'environnement, au cours de différents processus d'ordre :

- (1) chimiques, tels que la formation de complexe, la dissolution, la précipitation, l'adsorption, les réactions d'oxydoréduction et d'échange d'ions ;
- (2) physiques, tels que l'évaporation et la diffusion ;
- (3) biologiques, tels que l'assimilation de nutriments et la formation de liaison métal-protéine (Weiss *et al.*, 2008).

Le fractionnement isotopique dépend de nombreux facteurs (ex. température, masse atomique) et est principalement induit par deux mécanismes: à l'équilibre et cinétique (Hoefs, 2009). Le fractionnement à l'équilibre (ou thermodynamique) peut regrouper certains processus de types (1) et (2). En effet, il se produit lors de réaction à l'équilibre où les espèces isotopiques sont échangées entre les molécules ou les phases d'un composé. En revanche, le fractionnement cinétique est irréversible, incomplet et lié à la vitesse de réaction (les isotopes lourds réagissent moins vite que les légers). Il intervient majoritairement dans les processus de type (3), mais aussi de types (1) et (2). Lors de ces diverses réactions, le fractionnement isotopique est régi par le facteur de fractionnement ' α ' correspondant au rapport de deux rapports isotopiques. Le rapport isotopique du composé ou de la phase d'origine (A) est exprimé par rapport à celui du composé ou de la phase produite (B ; éq.2) :

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} \quad (\text{éq.2}).$$

De manière générale, il est plus pratique d'adopter la notation « delta » (δ) pour reporter la valeur du rapport isotopique mesuré dans un échantillon donné et mieux appréhender les faibles différences de teneurs isotopiques. Elle fait intervenir le rapport isotopique connu d'un standard caractérisé en laboratoires (éq.3) :

$$\delta (\text{‰}) = \frac{R_{\text{échantillon}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \times 10^3 \quad (\text{éq.3}).$$

1.2.2 Les instruments et les procédures analytiques

Les isotopes stables du Pb peuvent être analysés à l'aide d'un spectromètre de masse comportant une source d'ionisation - de type source à plasma induit - et un quadropôle (ICP-MS). Une des limites de cet instrument est qu'il n'apporte pas une précision suffisante (autour de 1%) pour permettre de détecter les variations très faibles des isotopes des métaux comme le Zn. Au cours des 25 dernières années, d'énormes progrès ont été réalisés sur les instruments analytiques en géochimie. L'ICP-MS-MC (spectromètre de masse à secteur magnétique, multicollecteurs et source à plasma induit) est un produit de ces avancées (Figure 4 ; modifiée de Rehkämper *et al.*, 2001). Il combine les avantages d'un pouvoir ionisant très élevé comme l'ICP-MS ainsi qu'un spectromètre de masse à secteur magnétique équipé de cages de Faraday comme le spectromètre de masse à ionisation thermique (TIMS). Il permet de déterminer avec précision (entre 0.01 et 0.001%) la composition isotopique d'éléments ayant un fort potentiel d'ionisation (jusqu'à 15,76 eV ; Albarède et Beard, 2004), difficiles à analyser avec un TIMS (Rehkämper *et al.*, 2001). On appelle *potentiel d'ionisation* l'énergie nécessaire à apporter à un atome pour former un ion en lui arrachant un électron.

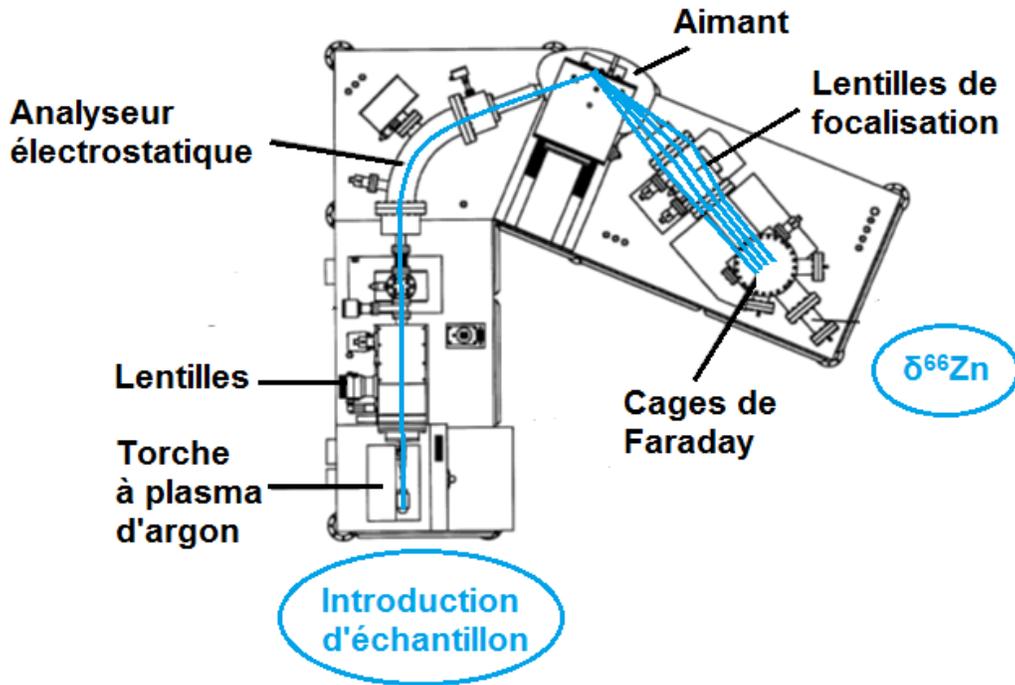


Figure 4 Schéma d'un ICP-MS-MC Nu Plasma de Nu instruments

Pour obtenir une analyse isotopique précise, l'échantillon en solution est transformé en aérosol liquide (micro-gouttelettes de quelques μm) par un nébuliseur (Albarède et Beard, 2004). Il est ensuite ionisé à très haute température ($10\,000^\circ\text{C}$) grâce au plasma fait d'argon. L'ionisation permet de mesurer avec précision les isotopes d'échantillons faiblement concentrés. Une fois les atomes ionisés, les ions passent à travers un système de lentilles qui focalisent le faisceau ainsi formé. La séparation des ions, suivant leur rapport masse atomique/charge, se fait grâce aux rôles complémentaires de l'analyseur électrostatique et de l'aimant. Cette combinaison permet d'obtenir une meilleure résolution lors de la séparation des masses ainsi qu'une meilleure transmission des ions. Un autre système de lentilles, placé après l'aimant, permet de focaliser les faisceaux d'ions dans les cages de Faraday qui mesurent les impacts d'ions et les convertit simultanément en signal électrique.

Cependant, les éléments de la matrice des échantillons peuvent former des composés tels que des argides, des nitrures, des hydro(oxyde) et des espèces doublement chargées. Ces composés peuvent induire des interférences isobariques (interférences spectrales) sur les masses des isotopes analysés et/ou influencer l'effet de discrimination de masse (ou biais de masse) produit par l'instrument (interférences non-spectrales), faussant ainsi les analyses (Mason *et al.*, 2004a, Mason *et al.*, 2004b, Petit *et al.*, 2008). Le biais de masse influence la transmission des isotopes lourds dans le spectromètre de masse et se produit généralement au niveau de l'interface entre l'ICP et les lentilles. Pour supprimer ces effets, il est nécessaire de purifier la matrice de l'échantillon avant de l'analyser, en utilisant des colonnes échangeuses d'anions permettant de ne garder que l'espèce d'intérêt. Des correcteurs de biais de masse sont utilisés lors de l'analyse comme la technique de standards encadrant l'échantillon (*sample-standard bracketing*), la normalisation externe ou encore la technique du double dopage (Arnold *et al.*, 2010b, Cloquet *et al.*, 2008).

1.2.3 L'utilisation des isotopes du Pb et du Zn en environnement

1.2.3.1 Les isotopes du plomb

Le plomb (Pb) est un élément non essentiel pour la plupart des formes de vie et peut être toxique. Ses isotopes sont le ^{204}Pb (1,4%), le ^{206}Pb (24,1%), le ^{207}Pb (22,1%), et le ^{208}Pb (52,4%; Berglund et Wieser, 2011). Seul, le ^{204}Pb est un isotope stable, les trois autres sont des isotopes radiogéniques issus de la désintégration radioactive de l' ^{238}U , de l' ^{235}U et du ^{232}Th , respectivement. C'est pourquoi dans un échantillon minéral contenant de l'uranium et du thorium, l'abondance des isotopes radiogéniques du Pb dépendra de la durée de la demi-vie des isotopes parents (Komárek *et al.*, 2008), alors que celle du ^{204}Pb n'aura pas évoluée depuis la formation du minéral (Semlali *et al.*, 2000). Dans les études environnementales, les rapports isotopiques utilisés sont le $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, et plus rarement le $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en raison de la faible abondance du ^{204}Pb (Komárek *et al.*, 2008, Semlali *et al.*, 2000). Les isotopes du Pb sont reconnus pour être très faiblement affectés par des processus de fractionnement

physico-chimiques et biologiques. Par exemple, suite à des processus industriels, le Pb relâché dans l'environnement garde la composition isotopique du minerai d'origine. Par conséquent, ils sont des indicateurs de choix pour déterminer les sources et les voies de transport de pollution. En général, une source de Pb possède une composition isotopique spécifique, que des processus de mélange peuvent modifier, par exemple, au niveau de l'air, de minerais ou de sols. Actuellement, plus de 95% du Pb présent dans l'environnement provient d'émissions anthropiques (Bird, 2011). Les sources majeures de ces dépôts de Pb sont :

- (1) les industries locales comme les mines, les fonderies, les incinérateurs de déchets et les centrales thermiques au charbon ;
- (2) les essences au plomb pendant la période s'échelonnant de 1920 à 1970 ;
- (3) les zones urbanisées (Bird, 2011, Komárek *et al.*, 2008, Sangster *et al.*, 2000).

Le grand nombre d'études environnementales se basant sur les valeurs isotopiques du Pb démontre d'ailleurs leur pertinence pour identifier les sources du Pb en utilisant des échantillons d'aérosols, de sédiments marins, de lac et de rivière, de sol, de neige et de glace, de dépôts de tourbières, de lichens épiphytes, de champignons, de moules, de mollusques, de plancton, de poissons, d'arbres, etc. (ex. Bird, 2011, Cheng et Hu, 2010, Komárek *et al.*, 2008, Savard *et al.*, 2006). Par exemple, en 2014, une quinzaine de publications sont déjà parues (Tableau 1). Le sujet particulier du Pb dans les arbres fera l'objet d'une sous-section spécifique (1.3.2.3).

Tableau 1 Synthèse de la littérature de l'année 2014, triée par ordre de parution, sur l'utilisation des rapports isotopiques du Pb dans les études environnementales

Matrice	Source de la pollution	Auteur(s)
Feuilles d'arbre	Automobile	Deljanin <i>et al.</i>
Os d'antilope	Environnement uranifère	Nöthling <i>et al.</i>
Poussières diffuses et aérosols	Naturelle et fonderie (Pb, Cu)	Csavina <i>et al.</i>
Sédiments de rivière	Érosion des roches et émissions industrielles	Xu <i>et al.</i>
Sédiments marins	Combustion de charbon et automobile	Zaborska
Sédiments marins	Automobile	Cossa <i>et al.</i>
Sédiments de lac	Érosion de surface, combustion de charbon, automobile et déchets miniers	Miller <i>et al.</i>
Sédiments de lac	Automobile et industrielle	Walraven <i>et al.</i>
Horizons de sol	Automobile	Richardson <i>et al.</i>
Particules atmosphériques, poussières urbaines, sols	Combustion de charbon et fonderie (Pb, Zn, Fe)	Hu <i>et al.</i>
Champignons	Automobile et fonderie (Pb)	Borovička <i>et al.</i>
Sédiments de rivière, particules en suspension, déversoir d'eau excédentaire	Activités minières, eaux usées, urbanisation/industrialisation	Ayrault <i>et al.</i>
Horizons de sol	Activités minières et métallurgiques	Camizuli <i>et al.</i>
Sédiments de lac	Combustion de charbon et automobile	Zeng <i>et al.</i>

Matrice	Source de la pollution	Auteur(s)
Mousses de forêt	Poussières géogéniques, combustion de charbon et industrialisation	Sucharová <i>et al.</i>
Horizons de sol	Activités métallurgiques	Li <i>et al.</i>

1.2.3.2 Les isotopes du zinc

L'analyse des métaux, et plus particulièrement des isotopes des métaux, est devenue essentielle pour les études environnementales (Weiss *et al.*, 2008). Grâce aux récents avancements technologiques, comme le développement de l'ICP-MS-MC décrit dans la sous-section 1.2.2, il est possible d'analyser en quantité très faible (de l'ordre de la partie par milliard - ppb) des concentrations en éléments métalliques et leurs isotopes, comme le zinc (Zn). Ce dernier possède cinq isotopes : ^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn et ^{70}Zn dont les abondances moyennes naturelles respectives sont de 49,17 ; 27,73 ; 4,04 ; 18,45 et 0.61% (Berglund et Wieser, 2011). Puisque les isotopes 64 et 66 sont les plus abondants, le rapport $\delta^{66}\text{Zn}$ est généralement reporté avec une très bonne précision (0.05‰ ; Maréchal *et al.*, 1999). Toutes les valeurs isotopiques présentées dans ce chapitre 1 sont reportées relativement au standard Zn JMC 3-0749 L.

Le Zn est un élément intéressant à étudier puisqu'il participe à de nombreuses réactions biologiques, chimiques et physiques (Figure 5). En effet, plusieurs études ont mis en évidence des processus biogéochimiques dans divers types d'écosystèmes dans lesquels le Zn est impliqué (Tableau 2). Par exemple, le Zn étant un micronutriment pour la faune et la flore océanique, le rapport $\delta^{66}\text{Zn}$ est très utile comme indicateur des activités biologiques et pour connaître l'état nutritionnel de l'océan (ex. Bermin *et al.*, 2006, Gélabert *et al.*, 2006, Hendry et Andersen, 2013, John *et al.*, 2007). Le rapport $\delta^{66}\text{Zn}$ a permis de mettre en évidence les sources et les voies empruntés par le Zn dans les systèmes hydrothermaux continentaux (Chen *et al.*, 2014). Il semblerait qu'il y ait un fractionnement significatif à haute température induisant un enrichissement en isotopes lourds dans les eaux thermales. Les systèmes hydrothermaux continentaux

constituent donc une source de fractionnement importante qu'il faut également considérer dans le budget global du Zn des océans. Le rapport $\delta^{66}\text{Zn}$ est également intéressant pour comprendre les processus ayant lieu dans le sol, entre le sol et les végétaux, et au sein des végétaux, entre leurs différents compartiments (racine, tige/tronc, feuille ; ce sujet est traité dans la sous-section 1.3.2.3). Plus récemment, des recherches ont porté sur l'utilisation des isotopes du Zn dans le corps humain. Par exemple, il semblerait que la composition isotopique du Zn dans le sang soit reliée à celle du régime alimentaire (Costas-Rodríguez *et al.*, 2014, Van Heghe *et al.*, 2012) ou encore que de faibles quantités de Zn contenues dans les nanoparticules des crèmes solaires traversent la couche protectrice de la peau et se retrouvent dans le sang et l'urine (Gulson *et al.*, 2010).

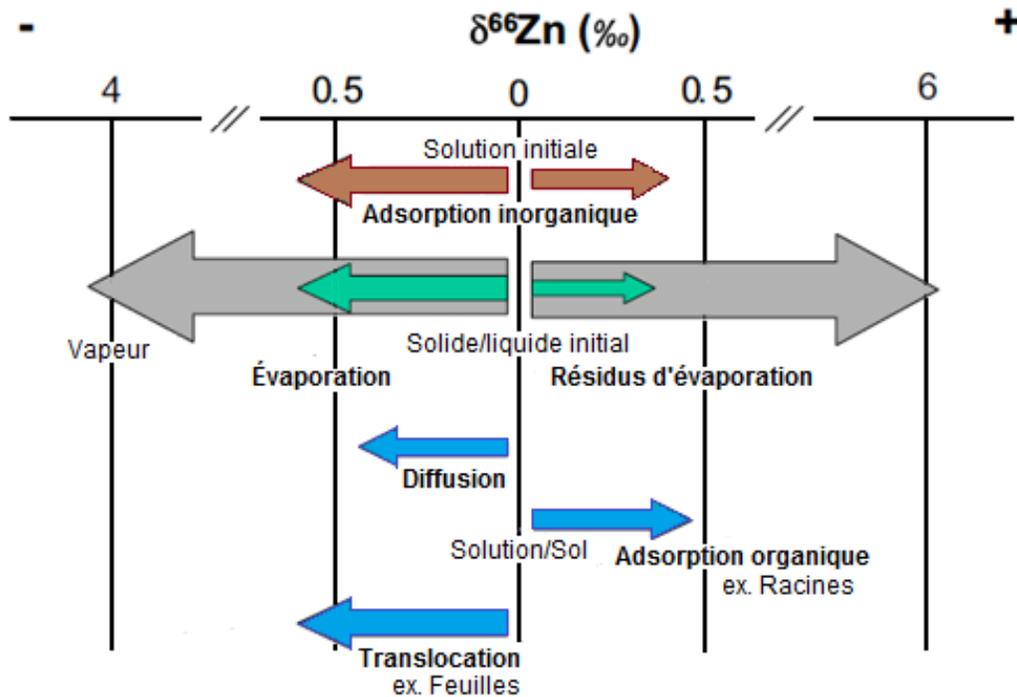


Figure 5 Principaux processus induisant un fractionnement isotopique du Zn. La longueur des flèches indique l'étendue des valeurs de $\delta^{66}\text{Zn}$ mesurées. Les flèches marron représentent les processus pouvant avoir lieu dans le sol. Dans le cas du processus d'évaporation, les flèches grises réfèrent aux matériaux extraterrestres (météorites et basaltes lunaires), tandis que les vertes réfèrent aux procédés industriels de traitement de minerai. Enfin les flèches bleues montrent les variations isotopiques observées chez les plantes (modifié de Cloquet *et al.*, 2008).

Tableau 2 Synthèse de la littérature récente, triée par ordre de parution, sur l'utilisation des rapports isotopiques du Zn pour caractériser les processus biogéochimiques*

Matrice	Informe sur	Auteurs
Matériel volcanique	Processus d'évaporation/condensation dans un système volcanique	Toutain <i>et al.</i> (2008)
Particules en suspension d'un lac	Cycle du Zn influencé par le climat	Peel <i>et al.</i> (2009)
Frustules de diatomée	Disponibilité du Zn à la surface de l'océan passé et présent	Andersen <i>et al.</i> (2011)
Spicules d'éponge	Régime alimentaire différent entre espèces d'éponge	Hendry et Andersen (2013)
Eau de mer	Cycle marin du Zn	Zhao <i>et al.</i> (2014)
Bactéries	Adsorption de surface Incorporation intracellulaire	Kafantaris et Borrok (2014)
Source thermale Gaz de fumerolle	Altération hydrothermale	Chen <i>et al.</i> (2014)
Phytoplancton	Piégeage du Zn par la matière organique dans le cycle marin du Zn	John et Conway (2014)
Résidus miniers	Processus d'altération dans une matrice complexe à multi-phase	Matthies <i>et al.</i> (2014)

* pour la période pré-2008 voir Cloquet *et al.* (2008)

D'autres études ont montré qu'il est possible d'utiliser les valeurs $\delta^{66}\text{Zn}$ pour caractériser les sources de contaminations naturelles et/ou anthropiques dans différents secteurs industrialisés (Tableau 3). Par exemple, l'étude de Sivry *et al.* (2008b) montre qu'il existe un fractionnement du $\delta^{66}\text{Zn}$ lié aux processus de transformation d'une fonderie de zinc. Ils ont observés des valeurs pouvant atteindre +1,49‰ dans les

résidus miniers, tandis que la valeur du $\delta^{66}\text{Zn}$ naturel des minerais de Zn varie autour de +0,16‰. Grâce aux valeurs isotopiques d'échantillons de sol, d'eau et de sédiments prélevés aux environs de la fonderie, ces chercheurs ont pu identifier une pollution liée à ses activités. Ces études révèlent donc qu'il est possible d'utiliser les rapports isotopiques du Zn dans des échantillons organiques et inorganiques pour comprendre le cycle naturel du Zn et identifier les perturbations de ce cycle, généralement liées aux activités humaines.

Tableau 3 Synthèse de la littérature récente, triée par ordre de parution, sur l'utilisation des rapports isotopiques du Zn pour la caractérisation de sources de contaminants*

Matrice	Source de la pollution	Auteurs
Sédiments de lac	Fonderie (Zn)	Sonke <i>et al.</i> (2008)
Matériel industriel Sédiments de rivière Horizons de sol	Fonderie (Zn)	Sivry <i>et al.</i> (2008b)
Minerais Particules atmosphériques	Fonderie (Zn, Pb)	Mattielli <i>et al.</i> (2009)
Particules en suspension de la rivière Dépôts de la plaine inondable	Processus d'érosion de la rivière Usine de traitement des déchets	Chen <i>et al.</i> (2009)
Sédiments de lac	Fonderie (Pb puis Cu) Urbanisation	Thapalia <i>et al.</i> (2010)
Charbon Combustibles dérivés de pneu Particules fines	Centrale électrique	Borrok <i>et al.</i> (2010)

Matrice	Source de la pollution	Auteurs
Eau	Drainage acide minier	Aranda <i>et al.</i> (2012)
Poussières minérales de désert Aérosols de la région	Europe	Dong <i>et al.</i> (2013)
Bivalves	Estuaire de la Gironde	Shiel <i>et al.</i> (2013)
Résidus miniers	Source de Zn dans les résidus miniers	Matthies <i>et al.</i> (2014)

**pour la période pré-2008 voir Cloquet et al. (2008)*

1.3 L'arbre : une archive naturelle des changements environnementaux

L'utilisation des cernes des arbres fournit un historique des changements environnementaux passés à une résolution temporelle annuelle. À l'échelle régionale, de tels changements peuvent être observés dans les cernes de croissance grâce à la large répartition des arbres. Cependant, deux facteurs majeurs peuvent potentiellement influencer les séries dendrogéochimiques et compliquer leur interprétation : d'une part, les processus physiologiques, en remobilisant certains éléments et d'autre part, les conditions climatiques, en influençant simultanément la croissance et l'assimilation des éléments.

1.3.1 La formation des cernes

Dans les régions tempérées et tempérées froides, le développement des arbres est marqué par une alternance de phases de repos et d'activité qui se traduit par la formation de cernes annuels bien visible au niveau de leur tige (Lepp, 1975). Durant la période de croissance, les conditions environnementales, notamment le climat (ex. précipitation, température, humidité, ensoleillement), jouent un rôle majeur sur le développement des structures anatomiques du bois et déterminent en grande partie les

caractéristiques physiques des cernes de croissance (largueur et densité ; Figure 6 ; Fritts, 1976). Le lien entre la croissance des arbres et les conditions climatiques s'explique par l'influence de ces dernières sur les fonctions physiologiques, notamment la photosynthèse, à l'origine du développement de l'arbre. En effet, elles contrôlent d'abord l'ouverture des stomates. Ces orifices microscopiques sur la face inférieure de la feuille sont responsables de l'ensemble des échanges gazeux associés au processus de la photosynthèse, de la respiration et de la transpiration.

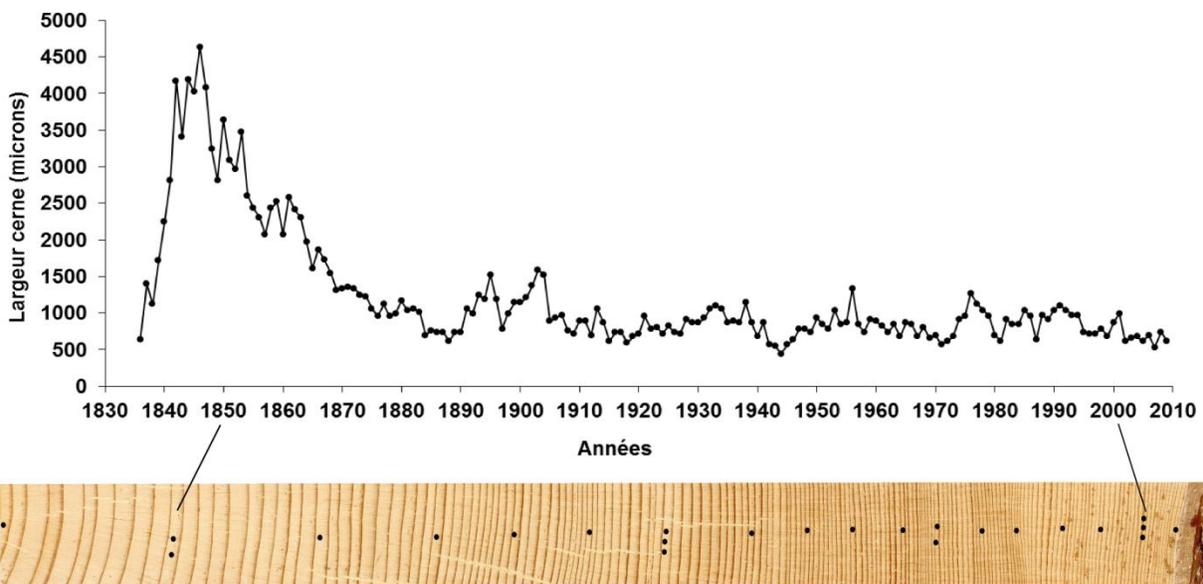


Figure 6 Série de largeur de cernes de croissance du cœur vers l'écorce (de gauche à droite) d'une épinette blanche (*Picea glauca* [Moench] Voss), échantillonnée en 2010 sur l'un des sites d'étude en Alberta
1 point = 10 ans, 2 points = 50 ans et 3 points = 100 ans

Ainsi, les conditions climatiques influencent le mouvement ascendant de la sève brute lors de la transpiration au niveau des feuilles. Ce processus permet d'apporter l'eau nécessaire aux principales réactions ayant lieu au sein des cellules, et également de transporter les éléments nutritifs essentiels du sol. Cette ascension active alors l'assimilation par les racines des nutriments compris dans l'eau du sol (Bégin *et al.*, 2010). De par la nature et le fonctionnement des processus physiologiques impliqués dans leur développement, les arbres interagissent avec l'atmosphère, l'hydrosphère et

la pédosphère. Ces interactions font des arbres des organismes sensibles aux variations des conditions environnementales qui les entourent. Les séquences de cernes de croissance qu'ils forment année après année, et ce, sur plusieurs siècles, peuvent donc être considérées comme d'excellents systèmes d'archivage naturel permettant d'étudier la dynamique de plusieurs processus naturels (Schweingruber, 1996). Les caractéristiques physiques des cernes sont ainsi utilisées depuis plusieurs années pour reconstituer le climat (Fritts, 1978, Luckman, 2010) ou étudier les processus géomorphologiques (Filion et Gärtner, 2010), hydrologiques (Boucher *et al.*, 2010), biotiques comme les épidémies (Morin *et al.*, 2010), ou encore anthropiques (Benoit *et al.*, 1982) qui affectent l'arbre au cours de sa croissance.

1.3.2 La dendrogéochimie

En couplant l'analyse dendrochronologique classique à l'analyse des caractéristiques géochimiques des cernes (concentration d'éléments et rapports isotopiques), il est possible d'étudier, à une résolution annuelle, voire saisonnière, les changements de la qualité de l'air, de la géochimie du sol et du régime nutritif. Ce registre donne une perspective temporelle passée (Bégin *et al.*, 2010, Guyette *et al.*, 1992). L'utilisation de l'approche dendrogéochimique permet d'envisager un suivi des changements environnementaux dans la région des sables bitumineux.

1.3.2.1 Les concentrations des éléments métalliques dans le sol

Les caractéristiques pédologiques, la biodisponibilité des éléments et la mobilité des ions présents dans le sol jouent un rôle important dans l'assimilation des métaux par les arbres puisque les racines semblent constituer la voie majeure d'assimilation de ces éléments (Lepp, 1975). Il est donc important de connaître les caractéristiques de ces paramètres.

Les caractéristiques pédologiques sont principalement influencées par quatre facteurs (Jenny, 1941) qui sont :

- (1) la roche mère : elle détermine le type des minéraux primaires et secondaires par son altération physique (désagrégation de la roche par la pluie) et chimique (hydrolyse et complexolyse - formation de complexes organo-métalliques) ;
- (2) la végétation : elle modifie les conditions physico-chimiques du sol et influence les concentrations des éléments en solution ;
- (3) le climat : il se développe principalement des sols de type podzol et brunisol sous un climat boréal et tempéré ;
- (4) le temps : il modifie le profil pédologique dont l'évolution mène à l'atteinte d'un équilibre avec le climat et la végétation.

Ces paramètres développent le sol suivant deux fractions. En surface, une fraction organique comprend des éléments majeurs comme le C, H, O et N et mineurs comme le S, P, K, Mg et Ca. Plus en profondeur, une fraction minérale inclut des argiles héritées, transformées ou néoformées provenant de la roche mère. Elle inclut également des oxyhydroxydes de Fe (ex. goethite, ferrihydrite), d'Al (ex. gibbsite), de Mn (ex. birnessite) et de Si. Les minéraux argileux résultant de l'altération de la roche mère peuvent être associés à l'humus par les oxydes de Fe et Al en formant des complexes argilo-humiques. Ces complexes, tout comme la matière organique, ont des capacités de sorption et de désorption vis-à-vis des métaux grâce à leur capacité d'échange cationique (CEC). Plus la CEC est grande plus il y a de métaux adsorbés. Les métaux présents dans le sol peuvent également avoir une origine anthropique liée aux pesticides, aux émissions industrielles, aux boues d'épuration ainsi qu'aux déchets industriels et urbains (Kabata-Pendias, 2010a).

La mobilité et la biodisponibilité naturelles des métaux dans le sol dépendent des processus de sorption et désorption gouvernant les échanges entre le sol et la solution (Kabata-Pendias, 2010a, Rajkumar *et al.*, 2013, Violante *et al.*, 2010). Généralement, ces processus sont conditionnés par les conditions climatiques, les apports

atmosphériques et les caractéristiques physiques, chimiques et biologiques du sol, (Kabata-Pendias, 2004). Ces caractéristiques sont le pH, la CEC, la présence de minéraux argileux, d'oxydes de Fe et/ou de Mn, de carbonates, de matière organique, de microorganismes et de champignons. Par exemple, le pH, la CEC et les oxydes de Mn facilitent la fixation du Cu, alors que la fixation du Pb est plutôt influencée par la matière organique (Cerqueira *et al.*, 2011). De plus, il existe une compétition importante entre les métaux quant à l'accès aux sites d'échanges présents dans le sol (Violante *et al.*, 2010). Cette compétition dépend de la constante d'hydrolyse, de la masse atomique, du rayon ionique, et du rayon hydraté des éléments (Shaheen *et al.*, 2013). Le Pb étant plus fortement retenu par le sol que d'autres éléments, comme le Zn, il est moins affecté par ce processus. En revanche, le Zn est moins affecté par la compétition pour les sites d'échanges que le Cd et le Ni, ce qui suggère qu'il est plus fortement retenu aux constituants du sol que ces derniers. Quand plusieurs éléments sont en compétition pour les mêmes sites d'échanges, cela peut supprimer la force et la magnitude avec lesquelles ils sont retenus, augmentant ainsi leur disponibilité dans l'environnement.

Le changement des conditions climatiques, en agissant sur la température du sol, donc sur les microorganismes et les champignons mycorhiziens, peut influencer la mobilité des métaux dans le sol. Par exemple, l'augmentation de la température peut améliorer la décomposition microbienne de la matière organique (Nie *et al.*, 2014). Elle peut également augmenter l'abondance et la productivité micorhizienne d'une part, et diminuer son activité d'autre part (Mohan *et al.*, 2014). Urakawa *et al.* (2014) suggèrent que l'augmentation des cycles de gel-dégel de haute intensité, liés à la diminution du couvert neigeux, par l'augmentation de la température, modifie les communautés microbiennes et augmente leur tolérance aux cycles. En changeant les caractéristiques biologiques du sol, l'augmentation de la température modifie la biodisponibilité des ions métalliques dans la solution du sol (Rajkumar *et al.*, 2013). Elle augmente le taux de décomposition de la matière organique ce qui peut réduire la CEC, et par conséquent diminuer la capacité du sol à retenir les nutriments et les métaux.

1.3.2.2 Les concentrations des éléments métalliques dans les cernes

Les concentrations d'éléments métalliques enregistrées dans les cernes des arbres, qu'elles soient naturelles ou provenant de pollutions atmosphériques, sont influencées par plusieurs facteurs (Bégin *et al.*, 2010), tels que :

- (1) les caractéristiques physiques, chimiques et biologiques du sol (présentées dans la sous-section précédente) ;
- (2) les voies d'assimilation (racines, écorce et feuilles) ;
- (3) la fonction de l'élément (essentiel, non-essentiel) ;
- (4) la mobilité de l'élément (libre, complexé) ;
- (5) l'effet de l'âge ;
- (6) les conditions climatiques (température, précipitations).

Les feuilles, l'écorce et les racines constituent les seules trois voies d'assimilation des éléments par l'arbre (Lepp, 1975). Le système racinaire semble être la voie d'entrée principale pour les métaux et les éléments nutritifs sous formes d'ions dissous (sauf pour le carbone qui est entièrement assimilé par le système foliaire). L'assimilation racinaire est cependant influencée par plusieurs facteurs tels que la transpiration, qui crée un transport vertical des éléments (liée directement au microclimat environnant l'arbre ; Figure 7 ; modifiée de Watmough, 1997), et les propriétés du sol (ex. la disponibilité en eau). L'assimilation des métaux peut également se faire par l'appareil foliaire ainsi que par l'écorce, mais de façon marginale comme pour le Pb (Lepp, 1975, Watmough *et al.*, 1999b).

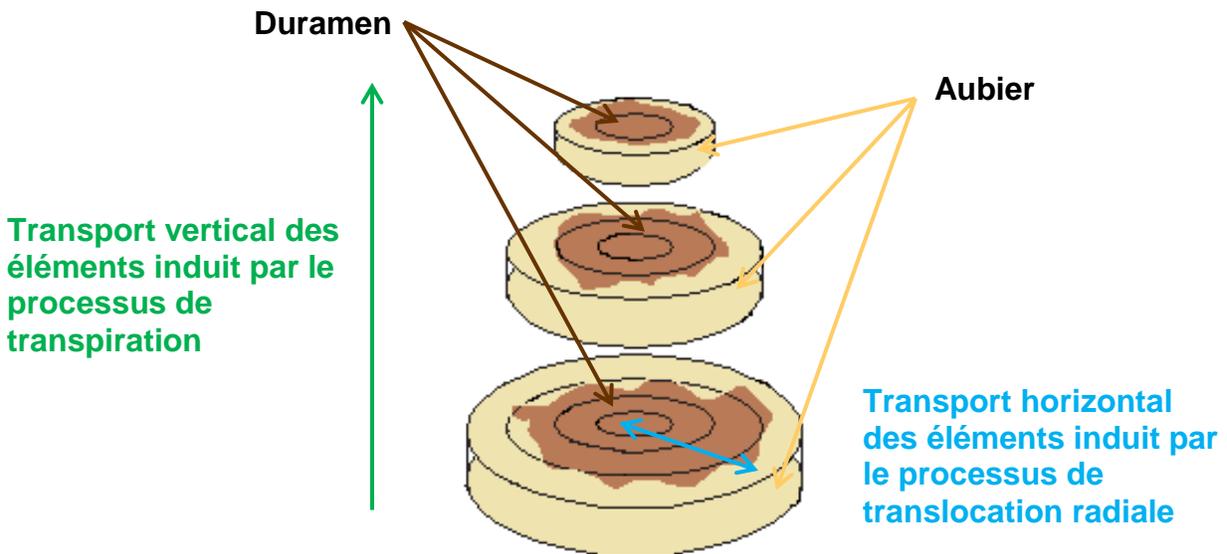


Figure 7 Schéma représentant les mouvements potentiels des éléments au sein de l'arbre

Une fois assimilés, les éléments chimiques jouent des rôles différents au sein de l'arbre (Bégin *et al.*, 2010, Cutter et Guyette, 1993, Kabata-Pendias, 2010b, Pallardy, 2008). Il est d'ailleurs possible de les classer selon leur implication dans les fonctions physiologiques (Tableau 4). Il existe deux types d'éléments essentiels à l'arbre. Les macronutriments, ou éléments majeurs, qui sont généralement utilisés en grande quantité, et les micronutriments qui ne sont nécessaires qu'en petite quantité. Si certains de ces derniers sont absorbés en quantité trop importante, cela peut s'avérer toxique pour l'arbre. D'autres éléments tels que le Pb, le Hg ou le Cd, non essentiels, sont également toxiques une fois assimilés par l'arbre.

Tableau 4 Classification des éléments chimiques selon les besoins de l'arbre

Éléments essentiels		Éléments non essentiels
<i>Macronutriments</i>	<i>Micronutriments</i>	
C, H, O, Ca, N, K, Mg, S, P	Cr, Co, Cu, Fe, B, Mn, Mo, Ni, Se, Zn, Cl, Sr, Ba, Al, Na	As, Cd, Pb, Hg, Th, Ag

Certains éléments ne se fixent pas nécessairement dans le cerne en formation ou déjà formé, et migrent vers d'autres cernes plus anciens ou plus récents à travers les cellules de rayon, c'est ce que l'on appelle la translocation (Figure 7). Trois profils de translocation des éléments ont été bien décrits dans les études dendrogéochimique utilisant différentes espèces (Watmough, 1997). Ces profils sont : (1) la concentration des éléments diminue, de la moelle vers l'écorce, à travers la limite aubier-duramen comme très fréquemment observés pour le Ca, Mg, Mn, K et Sr ; (2) la concentration des éléments augmente à partir de la limite aubier-duramen jusqu'à l'écorce comme souvent décrit pour le P, Cu et Fe ; ou encore (3) la concentration est homogène avec un pic à la limite aubier-duramen (ex. certains métaux alcalins et halogènes).

Il est également important de considérer le degré de mobilité des éléments dans les tissus des arbres (Cutter et Guyette, 1993 ; Tableau 5), particulièrement pour les études dendrogéochimiques, car ce phénomène peut être limitant dans l'interprétation des profils géochimiques. Cependant, il faut être prudent en utilisant cette classification car les caractéristiques anatomiques propres à chaque espèce d'arbre, l'équilibre des concentrations entre l'aubier et le duramen ou encore le pH de la sève gouvernent aussi la distribution des métaux au sein de l'arbre.

Tableau 5 Potentiel de mobilité radiale de certains éléments dans le xylème

Mobilité forte	As, K, Na, Mg, P, N, S, Cl, B
Mobilité modérée	Ca, Sr, Mn, Zn, Rb, Cu, Mo
Mobilité faible	Fe, Ni, Sn, Sb, Ba, Al, Pb, Cd

Les conditions climatiques sont un autre aspect à considérer dans les études dendrogéochimiques. Elles peuvent jouer un rôle majeur et conditionner les capacités d'assimilation de l'arbre en contrôlant le processus de transpiration de l'arbre. Les conditions hivernales peuvent également influencer les capacités d'assimilation au printemps. En effet, dans les régions froides et tempérées lorsque le couvert neigeux est suffisamment épais, il permet d'isoler le sol ainsi que le système racinaire du gel.

Les racines sont alors en bonne condition pour assimiler les éléments et les métaux lors de la période de croissance. Les conditions climatiques participent également au conditionnement des capacités de fixation des éléments de l'arbre. Dans une étude menée sur des cernes de hêtre commun (*Fagus sylvatica*), des variations saisonnières des concentrations et de la distribution du Pb ont été observées (Hagemeyer et Schafer, 1995). Les concentrations les plus élevées ont été observées pendant les périodes de dormance (décembre) et de post débourrement (avril), tandis que les concentrations les plus faibles ont été observées au printemps et en été. Ces fluctuations peuvent être liées à des changements de la quantité et de la composition de la sève durant l'année (ex. changement saisonnier de la teneur en acide aminé). Cependant, dans un contexte de réchauffement climatique, ces conditions peuvent potentiellement évoluer. Par conséquent, lors d'une étude de suivi de pollution utilisant les cernes de croissance, il faut s'assurer de ne pas confondre les effets de ces différents facteurs (translocation radiale et influence des conditions climatiques) avec l'impact que peut avoir la pollution sur les profils.

1.3.2.3 Les rapports isotopiques du Pb et du Zn dans les cernes de croissance et les sols

Plusieurs études ont montré l'importance et l'intérêt que peut présenter l'utilisation des rapports isotopiques d'éléments légers dans les cernes de croissance tels que les rapports $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ et $\delta^{15}\text{N}$ (ex. Savard, 2010). Les différentes recherches citées dans la partie 1.2.2 indiquent qu'il est possible d'utiliser les isotopes des métaux dans une étude environnementale pour comprendre les processus biogéochimiques et éventuellement faire des suivis de pollution. Cependant, très peu de recherches ont porté sur une approche multi-isotopique des métaux dans les arbres et les sols visant à : (1) améliorer la compréhension des interactions dans ce système ; (2) évaluer l'influence des conditions climatiques sur ces interactions ; (3) différencier les contaminations naturelles et anthropiques.

Les isotopes du plomb

Les isotopes du Pb sont des outils intéressants pour distinguer les sources de contaminations dans les études de suivi de pollution utilisant les arbres et les sols (ex. Bégin *et al.*, 2010, Hou *et al.*, 2006, Savard *et al.*, 2006). En effet, contrairement à d'autres métaux, le Pb est très peu mobile radialement dans les cernes de croissance des arbres (Tableau 5 ; Cutter et Guyette, 1993). De plus, la composition isotopique du Pb des cernes de croissance des arbres et des sols peut refléter un mélange de différentes sources de Pb. La répartition des sources (naturelles ou anthropiques) peut être déterminée à condition que le signal isotopique de chacune leur soit spécifique (Komárek *et al.*, 2008). En comparant les signaux isotopiques connus de certaines sources avec les rapports isotopiques analysés dans les cernes de croissance des arbres et les sols, plusieurs études ont montré l'utilité et la faisabilité d'obtenir un suivi de la pollution du Pb dans ces types d'échantillons (ex. Savard *et al.*, 2006, Watmough *et al.*, 1999a ; Tableau 6). *A contrario*, Ault *et al.* (1970) et Bindler *et al.* (2004) ont montré que certaines espèces d'arbre ne sont pas appropriées pour ce genre d'étude (ex. *Quercus rubra* et *Acer pseudoplatanus*). Parmi ces études, certaines évoquent l'influence indirecte que peuvent avoir les conditions climatiques sur les profils de Pb des arbres (Bindler *et al.*, 2004, Novak *et al.*, 2010, Savard *et al.*, 2006). Dans leur étude, Poszwa *et al.* (2003) ont montré que la sécheresse peut indirectement et partiellement inciter les racines à puiser de l'eau plus en profondeur. Cette adaptation des racines a pour effet d'apporter un Pb d'horizons différents avec des concentrations et des rapports isotopiques différents. Cependant, les relations entre les processus contrôlant l'assimilation du Pb chez l'arbre, tels que son rythme de croissance et les paramètres climatiques, sont très peu décrits et encore mal compris.

Tableau 6 Revue de la littérature, triée par ordre de parution, sur l'utilisation des isotopes du Pb dans les cernes de croissance d'arbres, dans des contextes de pollution

Espèce	Source de la pollution	Auteurs
<i>Quercus rubra</i>	Automobile Industrie locale	Ault <i>et al.</i> (1970) *
<i>Taxodium distichum</i>	Raffinerie (Pb)	Marcantonio <i>et al.</i> (1998)
Pin	Urbaine	Åberg <i>et al.</i> (1999)
<i>Acer pseudoplatanus</i> L.	Raffinerie Urbaine	Watmough <i>et al.</i> (1999a)
<i>Celtis Australis</i>	Urbaine	Tommasini <i>et al.</i> (2000)
<i>Acer pseudoplatanus</i> L. <i>Quercus robur</i> L. <i>Pinus sylvestris</i> L.	Industrie locale	Watmough et Hutchinson (2002) *
<i>Quercus crispula</i>	Diffuse	Bellis <i>et al.</i> (2002)
<i>Pinus sylvestris</i> L. <i>Picea abies</i> L.	Diffuse	Bindler <i>et al.</i> (2004) *
<i>Fagus sylvatica</i> L.	Fonderie (Pb) Combustion de charbon Automobile	Bellis <i>et al.</i> (2004)
<i>Picea mariana</i> [Mill.] BSP.	Fonderie (Cu)	Savard <i>et al.</i> (2006)
<i>Acer pseudoplatanus</i>	Mine Fonderie (Pb)	Patrick et Farmer (2006) *
<i>Rhizophora apiculata</i>	Diffuse	Yu <i>et al.</i> (2007)
<i>Quercus rubra</i>	Automobile	Burnett <i>et al.</i> (2007)

Espèce	Source de la pollution	Auteurs
<i>Picea abies</i> L.	Fonderie (Pb)	Mihaljevič <i>et al.</i> (2008)
<i>Quercus alba</i> L.	Fonderie (Pb)	Prapaipong <i>et al.</i> (2008)
<i>Picea mariana</i> [Mill.] BSP. <i>Picea glauca</i> [Moench] Voss	Fonderie (Zn, Cu, Cd)	Bégin <i>et al.</i> (2010)
<i>Picea abies</i> L.	Diffuse Urbaine	Novak <i>et al.</i> (2010)
<i>Fraxinus pennsylvanica</i> March.	Riveraine	Saint-Laurent <i>et al.</i> (2010)
<i>Pinus sylvestris</i> L.	Fonderie (Zn)	Vanek <i>et al.</i> (2011)
<i>Pinus latteri</i> <i>Pinus oocarpa</i> <i>Pinus kesiya</i>	Fonderie (Cu) Industrie locale	Mihaljevič <i>et al.</i> (2011)
<i>Picea abies</i> L.	Combustion de charbon Automobile	Zuna <i>et al.</i> (2011)
<i>Picea rubens</i> Sarg. <i>Fagus grandifolia</i> Ehrh. <i>Pinus strobus</i> L. <i>Thuja occidentalis</i> L.	Péri-urbaine	Doucet <i>et al.</i> (2012)
<i>Picea abies</i> L.	Dépôt atmosphérique acide	Stille <i>et al.</i> (2012) *

* études où l'utilisation des cernes des arbres n'est pas appropriée pour un suivi de pollution

Les isotopes de zinc

Lors des réactions biogéochimiques ayant lieu dans le sol, dans les arbres et entre le sol et l'arbre, les isotopes du Zn sont affectés par des processus de fractionnement. C'est pourquoi le rapport $\delta^{66}\text{Zn}$ est intéressant à étudier dans ce système.

Les arbres : Contrairement au Pb, le Zn est un micronutriment essentiel pour l'arbre. Il influence la synthèse de certaines protéines, en plus d'être important au niveau des réactions enzymatiques. Dans les matériaux organiques terrestres, les plantes et les arbres enregistrent les plus fortes variations de composition isotopique du Zn, avec des différences allant jusqu'à 1,6‰ entre les racines et les feuilles (Cloquet *et al.*, 2008). L'utilisation des isotopes du Zn, et plus généralement des métaux, n'en est qu'à ses débuts pour améliorer notre compréhension des processus d'assimilation et de transport dans les plantes et les arbres. En effet, l'équipe de Weiss *et al.* (2005) est la première à avoir montré, d'une part, qu'il existe un enrichissement en isotopes lourds des racines par rapport à la solution nutritive (compris entre 0,08 et $0,2 \pm 0,07\%$), et d'autre part, qu'il y a un appauvrissement en isotopes lourds des racines vers les tiges (de -0,13 à $-0,26 \pm 0,07\%$) dans des échantillons de riz (*Oryza sativa*), laitues (*Lactuca sativa*) et tomates (*Lycopersicon esculentum*). En 2007, Viers *et al.* présentent des conclusions quelque peu différentes en utilisant des arbres tropicaux et des espèces herbacées. En général, ils observent un enrichissement en isotopes lourds des racines vers les tiges. Pour les espèces herbacées utilisées, il y a très peu de différences du rapport $\delta^{66}\text{Zn}$ entre les racines, les tiges et les feuilles. Cependant, ils mettent en évidence un fractionnement isotopique entre les tiges et les feuilles pour les arbres, avec un appauvrissement en isotopes lourds allant jusqu'à $-0,91 \pm 0,10\%$. Moynier *et al.* (2009) ont également observé ce type de fractionnement allant de -0,19 à -0,55‰ dans des feuilles de bambous. La variation isotopique observée entre la solution et les racines a été attribuée à l'adsorption préférentielle des isotopes lourds sur la surface externe des racines. D'un autre côté, l'appauvrissement en isotopes lourds vers la tige et les feuilles est plutôt contrôlé par le transport. Il existe deux types de transport lors des échanges nutritifs au niveau de la membrane cellulaire : passif ou de diffusion

(apoplastique), et actif (symplastique). Le transport passif favorise la mobilité des isotopes légers dans la fraction du Zn^{2+} libre tandis que le transport actif, effectué par des protéines, forme des complexes qui ont tendance à retenir les isotopes lourds (Gélabert *et al.*, 2006, Johnson *et al.*, 2004, Rodushkin *et al.*, 2004, Zhu *et al.*, 2002). Les études pionnières menées par Weiss *et al.* (2005), Viers *et al.* (2007) et Moynier *et al.* (2009) montrent que : (1) les plantes peuvent être des réservoirs d'isotopes légers en Zn ; (2) le rapport isotopique moyen du Zn diffère entre espèces ; (3) l'intensité du fractionnement entre les différentes parties de la plante est dépendant de la taille de la plante. Plus récemment, d'autres études ont vu le jour pour compléter ces travaux (Tableau 7). Par exemple, Houben *et al.* (2014) concluent que l'acidification du sol par les racines peut causer la désorption du Zn provenant d'oxyhydroxyde de Fe et de Mn, ce qui a pour effet d'enrichir la solution du sol en isotopes lourds. Ils émettent comme autre hypothèse que ce processus pourrait être un facteur de fractionnement plus important pour la solution du sol que l'assimilation par les plantes.

Tableau 7 Revue de la littérature depuis 2010, triée par ordre de parution, sur l'utilisation des isotopes du Zn dans les plantes

Plante supérieure	Informe sur	Auteurs
Riz	<p>Assimilation</p> <p>Sécrétion par les racines de phytosidérophore formant des complexes avec le Zn du sol. Assimilation du complexe par des transporteurs spécifiques</p>	Arnold <i>et al.</i> (2010a)
Roseau	<p>Assimilation</p> <p>$[Zn]_{\text{solution}}$ normale : Protéine de transport</p> <p>$[Zn]_{\text{solution}}$ toxique : Chélation et compartimentation dans les racines</p>	Caldelas <i>et al.</i> (2011)

Plante supérieure	Informe sur	Auteurs
<p>Arabette Hyperaccumulatrice et Nonaccumulatrice</p>	<p>Assimilation Forte fixation du Zn²⁺ dans les cellules des racines</p> <p>Transport racines-tige Différence de fractionnement isotopique entre une plante Hyperaccumulatrice et Nonaccumulatrice</p>	<p>Aucour <i>et al.</i> (2011)</p>
<p>Laitue Tomate Riz Blé</p>	<p>Assimilation Adsorption sur les parois cellulaires des racines</p> <p>Chemin d'assimilation non spécifique lié au processus de diffusion</p> <p>Chemin d'assimilation spécifique lié à la formation de complexe par des phytosidérophores et des protéines type ZIP</p>	<p>Jouvin <i>et al.</i> (2012)</p>
<p>Tabouret : Hyperaccumulatrice Silene : Tolérante</p>	<p>Homéostasie du Zn dans la plante tolérante</p> <p>Assimilation Adsorption sur les parois cellulaires des racines</p> <p>Transport tige-feuilles Processus de diffusion dépendant de transporteur de type ATPase pouvant transporter le Zn contre le gradient électrochimique</p> <p>Zn dans la sève du xylème est présent sous forme libre Zn²⁺ tandis qu'une faible quantité est liée à des acides organiques</p> <p>Fractionnement isotopique dans la tige est spécifique à chaque espèce et est modifié par la capacité du Zn à être transporté et les caractéristiques morphologiques de l'espèce</p>	<p>Tang <i>et al.</i> (2012)</p>

Plante supérieure	Informe sur	Auteurs
Tomate	<p style="text-align: center;">Assimilation</p> Insuffisance de Zn dans le sol augmente la formation de Zn complexé par des exsudats de racine pour augmenter l'assimilation	Smolders <i>et al.</i> (2013)

Les sols: Même si certains processus au sein des plantes ont été reconnus comme un facteur de premier ordre pour expliquer les variations isotopiques du Zn dans le sol, il n'en demeure pas moins que certains processus propres au sol induisent un fractionnement isotopique. Dans le but d'une compréhension globale du cycle du Zn, il est important de caractériser ces processus. Quoi qu'il en soit, plusieurs études ont montré que la spéciation du Zn (libre, en complexe organique ou inorganique) dans le sol a une importance lors de son assimilation par les plantes (Houben *et al.*, 2014, Jouvin *et al.*, 2009, Weiss *et al.*, 2014). En effet, à partir d'un pH > 6, le Zn²⁺ libre forme plus facilement des complexes avec les acides humiques (dérivés de la matière organique) ce qui a pour effet d'enrichir en isotopes lourds le complexe par rapport à l'espèce libre ($\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{complexe-libre}} = +0,24\text{‰}$; Jouvin *et al.*, 2009). Des résultats préliminaires ont montré qu'il existe un fractionnement des isotopes du Zn lors de processus de sorption et de précipitation sur des oxydes (Cacaly *et al.*, 2004, Rousset *et al.*, 2004). Lors de ces processus, l'amplitude du fractionnement du Zn peut significativement varier, en partie à cause des différences structurales qui existent d'une surface minérale à une autre. Par exemple, lors du processus de sorption sur les oxyhydroxydes de Fe, le $\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{solide-solution}}$ varie entre +0,52 et +0,58‰ pour la ferrihydrite, tandis que pour la goethite, il varie entre +0,15 et +0,29‰ (Balistreri *et al.*, 2008, Cacaly *et al.*, 2004, Juillot *et al.*, 2008). En effet, le système cristallin de la ferrihydrite est rhomboédrique alors que celui de la goethite est orthorhombique. Ces résultats reflètent un enrichissement en isotopes lourds sur la surface du minéral. Le pH peut également influencer ces variations (Balistreri *et al.*, 2008, Juillot *et al.*, 2008, Pokrovsky *et al.*, 2005). Par exemple, à un pH inférieur à 5, le processus de sorption du Zn sur les oxyhydroxydes de Fe est négligeable, tandis qu'avec un pH de 7 à 8, il

augmente jusqu'à 100%. De plus, un fractionnement isotopique du Zn peut avoir lieu lors des processus de pédogénèse (ex. dissolution des minéraux primaires). Weiss *et al.* (2014) ont mis en évidence un appauvrissement en isotopes lourds significatif dans la solution du sol par rapport à des biotites fraîches ($\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{solution-solide}}$ varie entre -0,31 et -0,11‰).

Dans un contexte de pollution, l'analyse des isotopes du Zn dans le sol a également permis de différencier les sources des apports anthropiques. Pour certaines études, les valeurs de $\delta^{66}\text{Zn}$ obtenues dans les horizons organiques de sols ont pu être reliées aux émissions de Zn atmosphériques relâchées par des cheminées de fonderie ayant été caractérisées par un appauvrissement en isotopes lourds (Bigalke *et al.*, 2010, Houben *et al.*, 2014). En revanche, d'autres études ont montré que le Zn des horizons de surface peut être issu de fertilisants, de scories et de bassins de rétention de développements miniers et métallurgiques, ou encore de cendres de charbon. Ces sources ont été caractérisées par un enrichissement en isotopes lourds (Arnold *et al.*, 2010b, Juillot *et al.*, 2011, Sivry *et al.*, 2008a). La difficulté principale liée à ce type d'étude est de bien différencier les variations isotopiques du sol liées aux apports atmosphériques, de celles induites par les processus naturels biotiques et abiotiques.

Les travaux cités précédemment montrent bien que l'utilisation des isotopes des métaux dans les plantes et les sols est récente. La compréhension des fractionnements isotopiques induits par les fonctions biosynthétiques des plantes reste donc encore à compléter. De plus, dans un contexte de suivi de pollution, les études présentées montrent qu'il faut être très rigoureux lors de l'interprétation des résultats car plusieurs processus peuvent modifier le signal isotopique observés à la surface des sols. Pour le moment, aucune étude n'a porté sur le fractionnement des isotopes du Zn dans les conifères des milieux boréaux et ce, dans une perspective temporelle. En tenant compte des connaissances acquises sur le comportement des isotopes du Pb, il devient envisageable d'utiliser ces indicateurs, Pb et Zn ensemble. En parallèle, les processus physiologiques de l'arbre peuvent montrer un caractère limitant dans l'interprétation des profils et les mécanismes intervenant dans la remobilisation de certains éléments ne

sont pas encore totalement compris. De plus, les conditions climatiques sont des facteurs importants pour le développement de l'arbre et l'assimilation des éléments. Néanmoins, l'influence qu'elles peuvent avoir sur ces indicateurs reste peu connue dans les cernes des arbres.

Chapitre 2 - Problématique, objectifs et approche



Ce chapitre fait le point sur certaines limites des connaissances actuelles. Il présente la problématique de ce projet de recherche, les objectifs ainsi que l'approche pour tenter de repousser ces limites.

2.1 La problématique et les objectifs de recherche

Le chapitre précédent a permis de mettre en évidence cinq constats importants.

- (1) Les études menées dans la région des sables bitumineux ne donnent pas de perspective temporelle sur les émissions des métaux, à long terme et à haute résolution. Elles ne caractérisent pas non plus clairement les origines des contaminants métalliques.
- (2) Les avancées technologiques apportent de nouveaux outils, comme les isotopes du Zn, pour possiblement distinguer les sources de pollution et comprendre les processus biogéochimiques entre le sol et l'arbre.
- (3) La dendrogéochimie peut reconstituer l'historique de la pollution atmosphérique avec une résolution annuelle et potentiellement aider à distinguer les sources de pollution.
- (4) Les valeurs de $\delta^{66}\text{Zn}$ dans les cernes de croissance d'arbres n'ont jamais été analysées.
- (5) Aucune étude n'a clairement montré de lien entre les conditions climatiques et les séries de différents isotopes de métaux dans les arbres.

Par conséquent, ce projet de thèse vise à combler ces lacunes en étudiant les concentrations des métaux (Pb, Zn, Cu, Fe, Ca, Mg, Mn, K et P) et les isotopes du Pb et du Zn dans les cernes de croissance d'épinettes blanches pour la période de 1878 à 2009, et dans les sols qui leurs sont associés, dans la région subarctique des sables bitumineux du nord-est de l'Alberta. Ce projet de recherche cible ainsi la compréhension du cycle du Pb et du Zn dans le *continuum* sol-arbre qui peut être

influencé ou affecté par les conditions climatiques ou par les activités anthropiques. Ce but principal a été réalisé par l'atteinte de trois objectifs clés décrits ci-dessous.

1. Développer un protocole de préparation des échantillons permettant de mesurer les concentrations et les isotopes du Pb et du Zn dans les cernes

Des analyses préliminaires ont montré que les concentration des métaux dans les cernes étaient très faibles. Pour le Pb, elles sont de l'ordre de la partie par milliard (ppb), ce qui a exigé de développer un protocole avec des étapes précises pour éviter toute contamination extérieure aux échantillons (Annexe A).

Pour évaluer s'il est possible d'utiliser les isotopes du Zn dans les cernes de croissance des arbres pour une étude environnementale, une méthode de préparation des échantillons a spécialement été développée. Il aura fallut comparer la valeur $\delta^{66}\text{Zn}$ d'un échantillon constitué du bois de quatre arbres à la moyenne des valeurs $\delta^{66}\text{Zn}$ des échantillons de chacun de ces arbres pour y arriver (Chapitre 4, Article II).

2. Distinguer les accumulations naturelles et anthropiques du Pb dans l'arbre

Pour atteindre cet objectif, nous avons évalué la possibilité d'utiliser les isotopes du Pb comme indicateur de pollution au niveau de l'arbre et du sol. Les résultats obtenus pour les isotopes du Pb dans les cernes et les sols ont été comparés aux signatures isotopiques de certaines sources de la zone d'extraction des sables bitumineux et au signal naturel. Cette démarche a, entre autres, impliqué d'évaluer le signal naturel attribuable aux conditions pré-minières grâce à la perspective temporelle offerte par les arbres et aux horizons de sols minéraux (Chapitre 4, Article I).

3. Améliorer la compréhension de la distribution de métaux dans le continuum sol – arbre aux sites forestiers sélectionnés

Les séries isotopiques de Pb, déterminées à partir de concentrations très faibles (ppb), ont été comparées à l'évolution de certains paramètres climatiques (température et précipitation) pour évaluer l'influence potentielle des conditions

climatiques sur l'assimilation de cet élément (Chapitre 4, Article I). Pour pouvoir identifier des changements dans le cycle du Zn, les concentrations et les isotopes du Zn dans les cernes et le sol ont été analysés (Chapitre 4, Article II). Les profils des autres éléments (Cu, Fe, Ca, Mg, Mn, K et P) ont été interprétés pour évaluer leur potentiel en tant que co-indicateurs dans les cernes des épinettes blanches.

2.2 L'approche de la recherche

Mentionnons d'abord que ce projet de recherche s'inscrit dans un projet plus large, le projet CORES (*Coal and Oil sands Resources Environmental Sustainability*) du programme des géosciences environnementales de Ressources Naturelles Canada dirigé par la Dre Martine M. Savard. L'approche scientifique de ce projet repose sur l'analyse de différents indicateurs environnementaux, surtout géochimiques, dans des archives naturelles rythmées telles que les sédiments de lacs et les arbres. Son objectif principal est de comprendre les perturbations du cycle de l'azote, du soufre, des métaux et des composants organiques liées soit aux processus naturels, soit aux opérations d'extraction des sables bitumineux dans la région de la rivière Athabasca. Un des volets du projet CORES s'intéresse donc aux arbres comme outil de détection d'éventuelles variations dans les cycles des métaux.

La présente étude s'appuie sur l'expertise et les connaissances acquises par l'équipe de la CGC-Québec au fil des projets de recherche réalisés en analyse dendrogéochimique. Malgré certains résultats infructueux présentés dans la littérature (ex. Bindler *et al.*, 2004, Patrick et Farmer, 2006), les recherches réalisées par l'équipe de la CGC-Québec depuis 10 ans, ont montré que l'utilisation des caractéristiques géochimiques des cernes des arbres peut permettre de produire un suivi rétrospectif de la pollution atmosphérique (ex. Bégin *et al.*, 2010, Savard *et al.*, 2014, Savard *et al.*, 2006). Ainsi, deux sites ont été échantillonnés dans la zone nord/nord-est des opérations d'extraction des sables bitumineux (Figure 8). Ils ont été sélectionnés suivant : (1) leur localisation par rapport au centre minier ; (2) l'espèce dominante ; (3)

l'état de santé globale des arbres (âge minimum de 100 ans, absence d'anomalies, apparence saine) ; (4) les conditions écologiques des arbres (faible compétition interspécifique). L'espèce arborescente dominante aux deux sites est l'épinette blanche (*Picea glauca* [Moench] Voss). Cette espèce, avec l'épinette noire (*Picea mariana* [Mill.] BSP.), sont les seules à former des populations saines et assez vieilles pour permettre des reconstitutions temporelles suffisamment longues dans notre zone d'étude. Elles présentent aussi plusieurs avantages tels qu'une large distribution géographique dans la forêt boréale de l'Amérique du nord et une bonne longévité de façon générale. Les épinettes ont également été sélectionnées en raison de leur fort potentiel pour les études dendrogéochimiques, notamment en raison du nombre restreint de cernes de croissance au niveau de l'aubier, ce qui peut limiter l'étendue radiale des effets de mobilité de certains éléments (Cutter et Guyette, 1993).

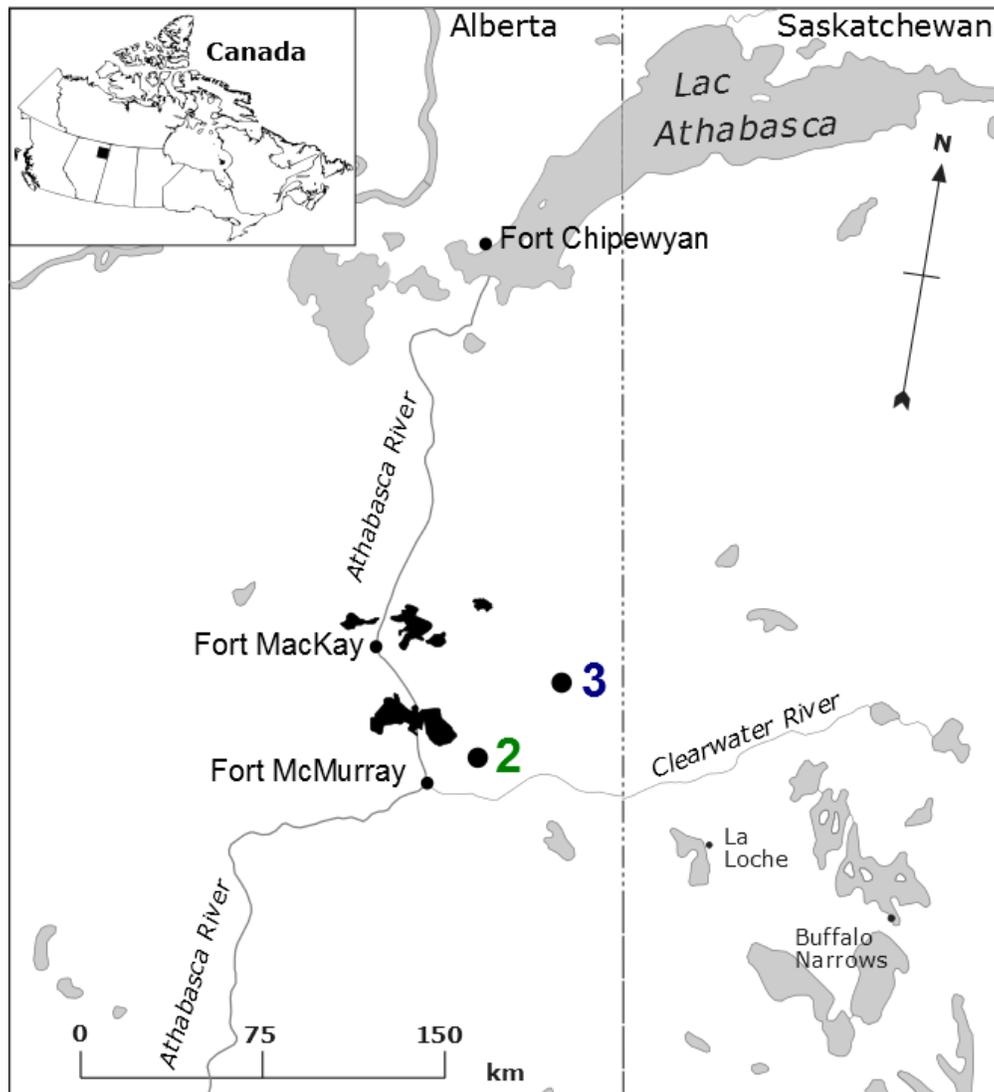


Figure 8 Carte localisant les sites d'étude (2 et 3) par rapport à la région d'extraction des sables bitumineux de la rivière Athabasca (zones noires)

Au sein de chacun des sites, les critères de santé et de conditions écologiques ont été considérés pour la sélection des arbres à des fins d'analyses dendrochronologiques et dendrogéochimiques. Le premier site sélectionné, site 2, se trouve à 33 km à l'est de la rivière Athabasca (56°49' N, 111°2'W) et correspond à une vieille pessière blanche à mousse semi-ouverte. La population d'épinettes occupe une terrasse fluviale sableuse. Un brunisol s'est développé sur ce site bien drainé, dont la pente varie entre 1 et 4°.

Dix-sept arbres ont été échantillonnés pour les analyses dendroécologiques dont quatre ont été choisis pour les analyses dendrogéochimiques. L'âge des spécimens carottés varie de 118 à 178 ans (Figure 9).

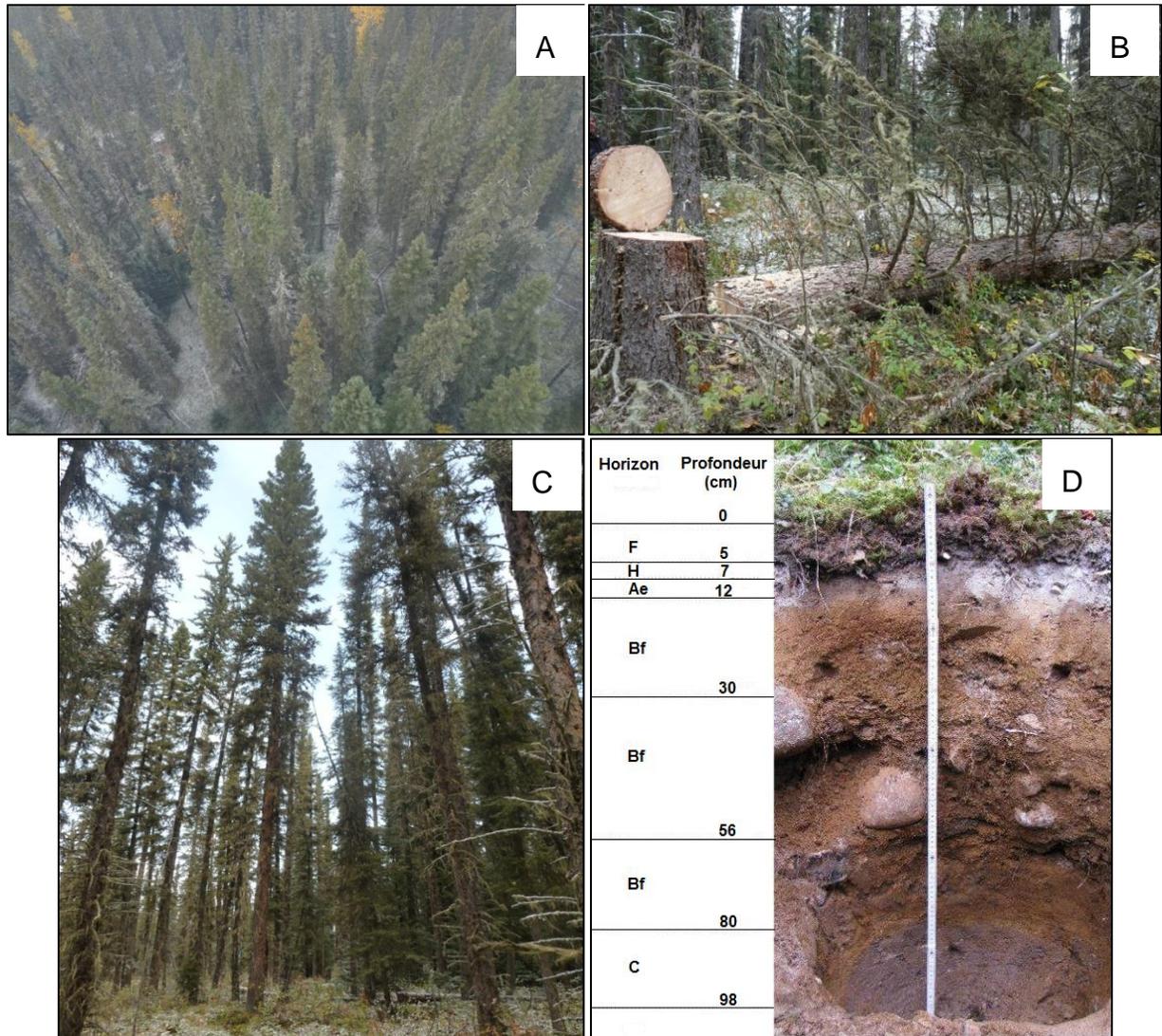


Figure 9 Photographies de la population d'arbres du site 2 (A et C), d'une section d'arbre échantillonnée (B), et des horizons de sol sous-jacents (D)

Le deuxième site, site 3, est également une pessière blanche semi-ouverte située à 44 km au nord-est du cœur des opérations (57°02' N, 110°45' W). Un total de dix-sept arbres a été échantillonné sur ce site, dont quatre prélevés pour les analyses

dendrogéochimiques. L'âge de ces arbres varie entre 94 et 187 ans. Le site correspond à un versant en pente faible (entre 2 et 8°) relativement bien drainé et taillé dans des sables alluviaux recouvrant des argiles glacio-lacustres où un brunisol s'est développé (Figure 10).

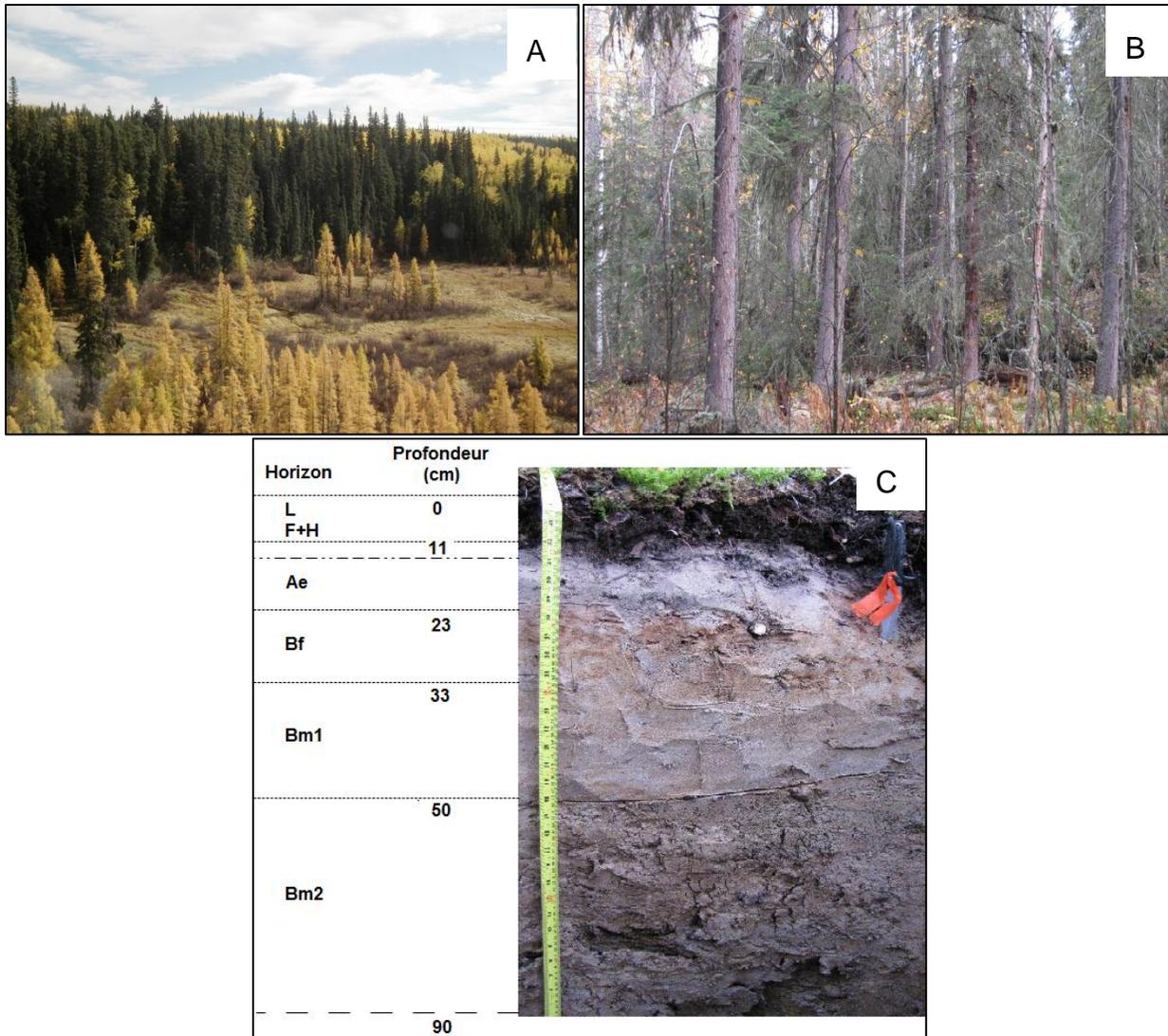


Figure 10 Photographies de la population d'arbres du site 3 (A et B), et des horizons de sol sous-jacents (C)

Le climat de la région des sables bitumineux du nord-est de l'Alberta est de type boréal subarctique semi-humide avec une température moyenne mensuelle allant de -20,1°C en janvier à 16,5°C en juillet et une humidité relative moyenne d'environ 67% de

1910 à 2010. Les précipitations moyennes annuelles sont de 489 mm dont 29% tombent sous forme de neige pour la période de 1920 à 2007 (Environment Canada, 2013, Ok *et al.*, 2007). La direction des vents dominants change avec les saisons et est généralement influencée par la topographie (Proemse *et al.*, 2012). Cependant, Sandhu et Blower (1986) ont reporté une direction dominante vers l'est/sud-est à la surface et à une hauteur de 1100 m. Par conséquent, les deux sites étudiés sont localisés dans cette trajectoire, par rapport aux sites miniers, en une position possiblement sujette à l'apport de particules provenant de l'industrie des sables bitumineux.

À chacun des sites, deux carottes ont été prélevées à hauteur de poitrine (~1,4 m) à l'aide d'une sonde de Pressler aux dix-sept arbres sélectionnés pour réaliser une étude dendrochronologique. Cette dernière permet de connaître l'historique des sites, voir les grandes tendances des patrons de croissance et sélectionner les arbres pour la dendrogéochimie. Des galettes ont alors été découpées à 1,5 m sur quatre arbres choisis, pour analyser les concentrations des éléments essentiels (Zn, Cu, Fe, Ca, Mg, Mn, K et P) et non-essentiel (Pb), dans les cernes, ainsi que les rapports isotopiques du zinc ($\delta^{66}\text{Zn}$) et du plomb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$; Figure 11). Cependant, un protocole de préparation des échantillons de bois a été développé afin de traiter le bois adéquatement et d'effectuer les analyses (Annexe A). Une des étapes importantes de ce développement a été de déterminer la méthode adéquate de digestion du bois. Celle-ci devait permettre de passer en solution de grosses quantités d'échantillon, de détruire totalement la matière organique, d'obtenir un recouvrement total des concentrations de l'échantillon tout en évitant une contamination supplémentaire. Une période de test a permis d'évaluer différentes méthodes en utilisant des attaques par acides sur plusieurs standards. Une autre étape importante a été de mettre en place une méthode particulière pour contrôler la contamination. Comme les rapports isotopiques du Zn n'ont jamais été analysés dans les cernes des arbres, nous avons également adapté une méthode de séparation à cet effet. Les détails du développement de ces différentes méthodes sont présentés dans le chapitre suivant.

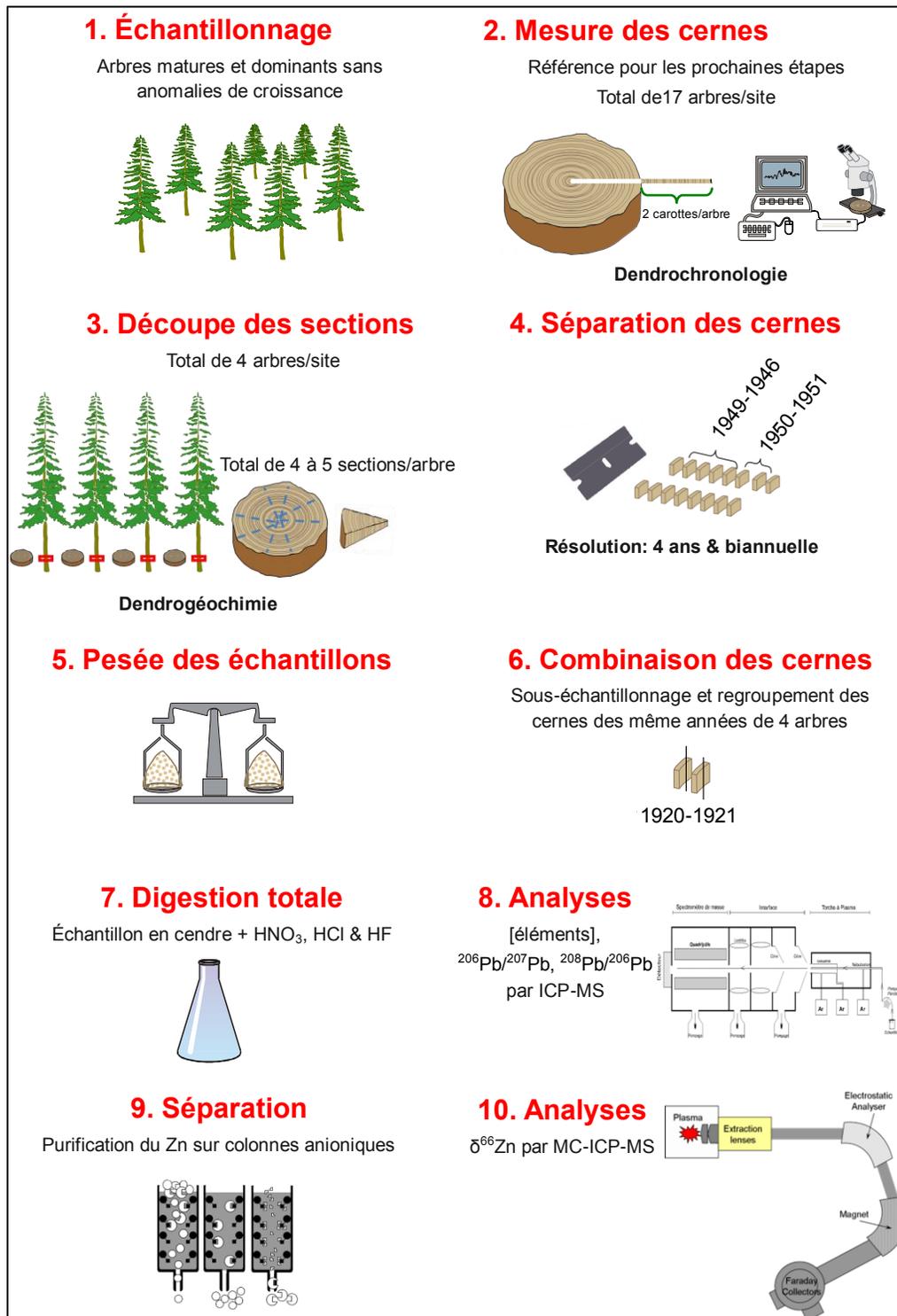
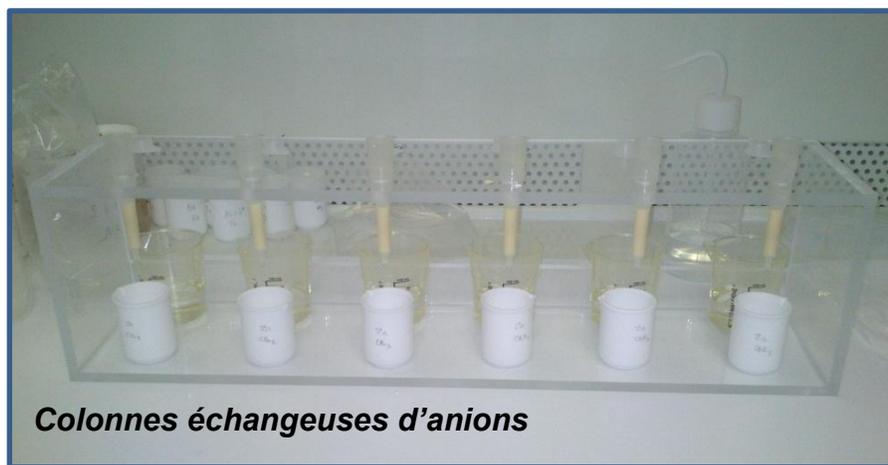


Figure 11 Schéma résumant les différentes étapes de l'approche menant à l'analyse des concentrations des métaux et des isotopes du Pb et du Zn dans les cernes de croissance des arbres

Un profil de sol a été réalisé dans un endroit représentatif de chacun des sites. Tous les horizons organiques et minéraux ont été décrits suivant le système Canadien de la classification des sols (Comité d'experts sur la prospection pédologique, 1998). Ils ont ensuite été prélevés pour permettre d'analyser les concentrations et les isotopes des mêmes métaux analysés pour les arbres. Pour ce faire, plusieurs méthodes d'extractions existent (ex. Eppinger *et al.*, 2013, Li *et al.*, 1995, Noble et Stanley, 2009). Parmi ces méthodes, nous avons choisi l'extraction séquentielle qui fait intervenir deux extractions successives pour obtenir la phase labile (biodisponible) et non-labile (structure cristalline) des horizons (Hall, 1996). Cette méthode a été appliquée aussi bien pour l'exploration minière que pour la géochimie environnementale depuis plusieurs années (ex. Chao, 1984, Henderson *et al.*, 1998). Les deux extractions successives ont donc été appliquées sur un sous-échantillon de 0,5 g pour chaque horizon. Une solution d'acétate d'ammonium à pH 5 (AA5) a d'abord été utilisée pour extraire la phase labile des horizons. Puis, la phase non-labile a été obtenue à partir d'une solution d'eau régale (ER). Enfin, l'équipe de la CGC-Ottawa a complété cette approche en prélevant des échantillons de la Formation de McMurray pour déterminer la signature isotopique naturelle du Pb. Les composantes anthropiques ont quant à elles été caractérisées (Pb et Zn) à partir d'échantillons issus des bassins de rétention associés aux opérations d'extraction des sables bitumineux (travaux du Dr. P. Gammon ; Savard *et al.*, 2012).

D'autres étapes du protocole sont présentées de manière plus détaillée dans les articles du Chapitre 4, c'est pourquoi elles ne sont pas décrites ici. Plus précisément, la méthode reliée aux analyses des concentrations et des isotopes de Pb dans les cernes et les sols est décrite dans le Chapitre 4, Article I. Celle reliée aux analyses des concentrations et des isotopes de Zn dans les cernes et les sols est présentée dans le Chapitre 4, Article II. Les analyses des concentrations des éléments essentiels (Cu, Fe, Ca, Mg, Mn, K et P) dans les cernes et les sols ont été effectuées de la même manière que pour les concentrations de Pb et de Zn.

Chapitre 3 - Synthèse des résultats



Ce chapitre présente les résultats majeurs obtenus au cours de ce projet doctoral. Certains des résultats ont fait l'objet d'un article, comme ceux des concentrations et des isotopes du Pb et du Zn dans les cernes de croissance des arbres et les sols (Chapitre 4). D'autres résultats comme le développement de protocole de préparation des échantillons, les patrons de croissance, et les profils de concentration d'autres éléments (Fe, Cu, Mg, Ca, Mn, P et K) dans les cernes des épinettes blanches sont présentés et discutés.

3.1 Le développement de protocole de préparation des échantillons de bois

3.1.1 La digestion des cernes

Dans ce projet doctoral, il a été nécessaire d'ajouter une étape de développement de méthodes. En effet, les premières analyses des cernes de croissance des sites 2 et 3 ont révélé des concentrations généralement faibles en métaux (Tableau 8) et les isotopes du Zn n'ont jamais été analysés dans des cernes de croissance. Les analyses préliminaires ont été effectuées sur des échantillons d'environ 0,2 g avec une digestion par acide au four à micro-ondes. Cette quantité de bois n'étant pas suffisante pour analyser les concentrations de plusieurs éléments ainsi que les isotopes du Pb et du Zn avec une haute précision, un total de 2 g de bois a donc été sous-échantillonné pour chaque échantillon. À titre de comparaison, le Tableau 9 présente une revue non exhaustive des concentrations observées dans d'autres espèces de conifères non exposées à une pollution.

Tableau 8 Résultats des analyses exploratoires par ICP-MS des concentrations de certains éléments dans les cernes de croissance

Élément	Concentration minimum (ppm)	Concentration maximum (ppm)
Pb	0,011	0,062
Zn	2,81	9,15
Mn	2,81	9,00
Cd	Non détectable	Non détectable
Cu	0,35	0,95

Tableau 9 Revue de la littérature non exhaustive, triée par ordre de parution, rapportant les concentrations de certains éléments métalliques dans différentes espèces de conifères

Espèce	Concentration moyenne (ppm)					Auteur(s)
	Pb	Zn	Mn	Cd	Cu	
<i>Pinus silvestris</i> L.	0,17	1,17	-	1,08	11,14	Symeonides (1979)
<i>Abies balsamea</i> (L.) Mill.	8,28	8,13	-	-	3,59	Robitaille (1981)
<i>Picea rubens</i> Sarg.	-	30,16	419,21	-	1,76	Matusiewicz (1985)
<i>Pinus strobus</i> L.	0,07	7,23	20,33	-	-	Frelich <i>et al.</i> (1989)
<i>Picea engelmannii</i>	0,83	13,15	29,00	0,16	1,46	Witte <i>et al.</i> (2004)
<i>Abies balsamea</i> (L.) Mill.	-	5,67	32,50	-	-	Houle <i>et al.</i> (2008)
<i>Picea glauca</i> [Moench] Voss	-	8,00	32,50	-	-	
<i>Taxodium distichum</i>	-	5,74	2,16	-	-	Galicki <i>et al.</i> (2008)
<i>Pinus silvestris</i> L.	2,26	10,00	16,20	-	-	Vanek <i>et al.</i> (2011)

Pour digérer des échantillons organiques tels que les tissus de plantes, la méthode couramment utilisée est l'attaque par acides dans un four à micro-ondes. Cependant, cette méthode est limitée par la quantité d'échantillons qu'il est possible de digérer. Au-delà de 0,2 g de matière organique, le dégagement de CO₂ crée une pression trop importante pouvant endommager le four à micro-ondes. Par conséquent, nous avons testé et comparé quatre méthodes de digestion par acides sur plaque chauffante et au four à micro-ondes en utilisant 0,2 g pour chacun des standards suivants : NIST 1575a et CRM-PN-A correspondant à des aiguilles de pins, CLV-1 qui est une préparation de brindilles d'épinette et AGBS correspondant à du bois d'épinette noire préparé au laboratoire de la CGC-Ottawa. Le but était de pouvoir appliquer des digestions sur des échantillons de 2 g en utilisant une attaque par acides sur plaque chauffante. Les quatre méthodes comparées sont : méthode 1 - l'échantillon est directement digéré dans le four à micro-ondes, il sert de référence pour les autres méthodes ; méthode 2 - l'échantillon est réduit en cendre puis digéré dans le four à micro-ondes ; méthode 3 - l'échantillon est réduit en cendre puis digéré sur plaque chauffante ; et méthode 4 - l'échantillon est réduit en cendre, récupéré par rinçage, puis digéré sur plaque chauffante. Pour cette dernière méthode, une étape supplémentaire consiste à rincer le creuset ayant servi à la réduction en cendre, avec de l'eau Milli-Q avant la digestion.

La méthode 4 permet d'obtenir un recouvrement de quasiment 100% pour les concentrations de Zn de chaque standard, contrairement aux méthodes 2 et 3 (Figure 12). Pour les concentrations de Pb, les standards NIST et CRM ont un recouvrement de 95%, tandis que les standards CVL-1 et AGBS montrent un recouvrement supérieur, respectivement, de 101 et 108%. Cette différence a été comblée par la suite en rendant la méthode d'échantillonnage plus stricte relativement à la contamination potentielle amenée lors des manipulations (voir sous-section suivante). La méthode 4 a donc été adoptée pour la digestion des échantillons de cernes de croissance des sites 2 et 3. Elle a permis d'obtenir une meilleure précision sur les analyses et de révéler des

concentrations bien inférieures aux résultats préliminaires pour le Pb (de l'ordre du ppb).

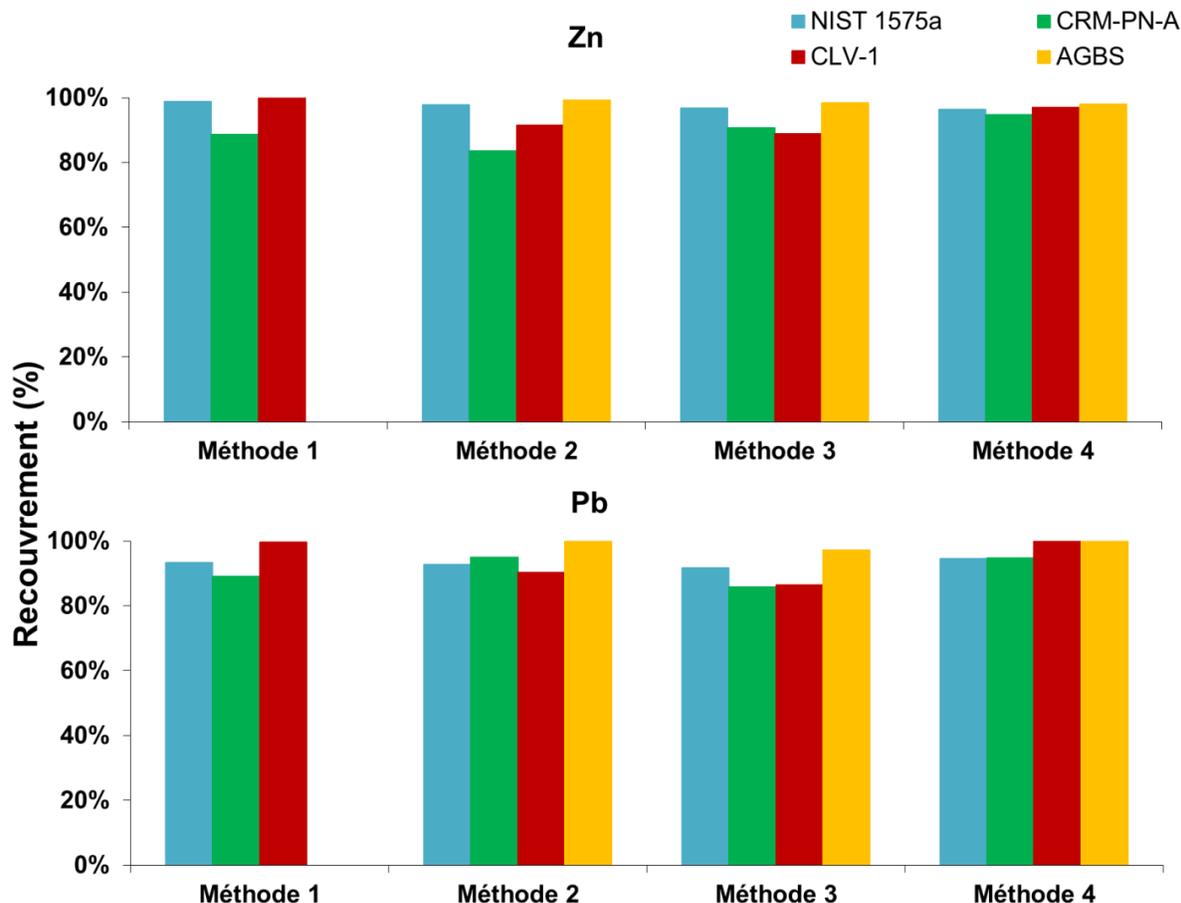


Figure 12 Résultats du recouvrement (%) des concentrations de Zn et de Pb pour les quatre méthodes de digestion

3.1.2 La découpe des cernes – Minimiser la contamination du Pb

À partir de la méthode de digestion, les résultats obtenus pour les concentrations et les isotopes du Pb ont montré certaines incohérences qui ont été interprétées comme étant reliées à une contamination induite lors de la découpe manuelle des cernes (Figure 14). Très vite, des mesures spécifiques ont été prises pour mieux contrôler ce problème. C'est pourquoi chaque échantillon a été préparé selon les étapes suivantes :

- (1) Une scie à ruban a été utilisée pour découper les sections. La lame de la scie a été nettoyée avec de l'éthanol et de l'eau Milli-Q entre chaque arbre.
- (2) Des lames de rasoir ont été utilisées pour séparer les cernes. Elles ont été nettoyées avec de l'éthanol et de l'eau Milli-Q entre chaque section.
- (3) Une planche en Teflon® a également été utilisée pour séparer les cernes. Elle a été nettoyée avec de l'eau Milli-Q, puis essuyée avec du papier Kimwipes® entre chaque section.
- (4) Les surfaces des cernes qui ont été en contact avec la scie ont été retirées manuellement à l'aide d'une lame de rasoir lavée au préalable avec de l'éthanol et de l'eau Milli-Q.
- (5) La manipulation s'est faite sans gants, par conséquent les mains étaient vigoureusement et régulièrement lavées à l'eau, rincées à l'eau Milli-Q puis essuyées avec du papier Kimwipes®.¹

Trois types de découpe, grossière sans précautions, fine et grossière avec précautions, ont également été testées sur des cernes des arbres du site 3 pour deux périodes (1964 à 1968 et 1978 à 1982 avec une résolution aux 2 ans ; Figure 13).



Figure 13 Photographie illustrant la découpe grossière, en haut à gauche, et la découpe fine, en bas à droite

1. Les étapes (2), (3), (4) et (5) ont été effectuées sous une hotte à flux laminaire pour éviter que des poussières apportent du Pb.

Pour les concentrations de Pb, les résultats obtenus montrent des différences significatives entre la découpe sans précautions et les découpes avec précautions contre la contamination (Figure 14A). Les analyses des isotopes du Pb montrent également une différence significative entre ces découpes, particulièrement pour la période 1978-1982 (Figure 14B). Ces différences sont interprétées comme étant reliées à une contamination découlant de la méthode utilisée. Il est possible que les poussières ambiantes du laboratoire, la planche et la lame de rasoir utilisées constituent différentes sources de contamination pour les échantillons préparés sans précautions. En revanche, entre la découpe grossière et la découpe fine avec précautions, il n'y a pas de grande différence dans les concentrations, sauf dans le cas des cernes des années 1966-1967. La différence dans ce cas précis peut être synonyme d'une hétérogénéité des concentrations dans les sections des arbres échantillonnées. Les isotopes du Pb ne suggèrent pas de différence importante pour la période 1964 à 1968. Il y a par contre une différence significative entre la découpe grossière et la découpe fine pour les isotopes du Pb de la période 1978-1982. Cette différence peut être liée à une contamination résultant de la manipulation plus importante pour effectuer la découpe fine. Par exemple, les échantillons préparés à partir de cette découpe ont été plus souvent en contact avec la lame de rasoir.

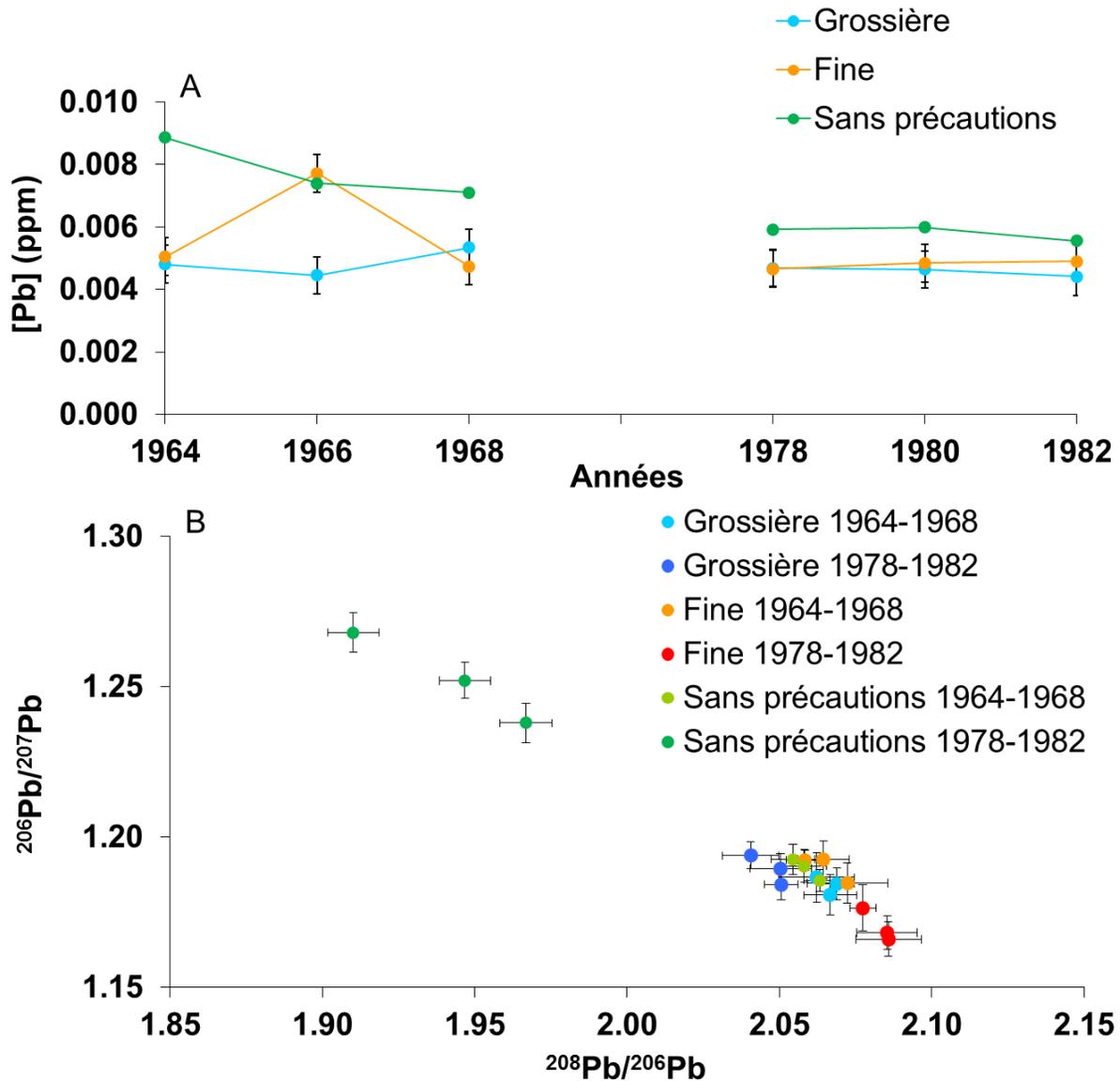


Figure 14 Comparaison des trois méthodes de découpe (grossière, fine et sans précautions) pour les concentrations (A) et les isotopes (B) de Pb des cernes des arbres du site 3 de 1964 à 1968 et 1978 à 1982

Ce test montre qu'il est très facile de contaminer des échantillons faiblement concentrés, c'est pourquoi une méthode méticuleuse est nécessaire pour pallier à ce problème. D'autres éléments ont été analysés et n'ont pas montré de réelle différence de concentration entre les trois découpes. La découpe grossière a finalement été

choisie car elle permet de diminuer une éventuelle contamination en réduisant le contact avec les échantillons.

3.1.3 La combinaison des cernes – Analyser les caractéristiques chimiques du Zn et du Pb

Au moment de traiter les échantillons du site 3, il a été décidé de combiner les cernes de même âge des quatre épinettes blanches échantillonnées, au lieu d'analyser les cernes des arbres individuellement. Cette méthode permet de minimiser le temps de préparation, en divisant le nombre d'échantillons par quatre, tout en maintenant une qualité de résultats fiable. Pour les conifères, cette méthode est généralement utilisée en couplant la même année de plusieurs arbres pour produire des séries des rapports isotopiques d'éléments légers, comme les rapports $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ (Dorado Liñán *et al.*, 2011, Leavitt, 2010, McCarroll et Loader, 2004). Cette méthode a également fait ses preuves dans les laboratoires de la CGC-Québec puisqu'elle a été appliquée avec succès sur au moins quatre espèces d'arbres (*Picea rubens* Sarg., *Fagus grandifolia* Ehrh., *Pinus strobus* L. et *Thuja occidentalis* L.) pour analyser les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, les concentrations des métaux et les isotopes du Pb (Doucet *et al.*, 2012). Dans le cadre de ce projet doctoral, il a été jugé nécessaire de tester cette méthode pour analyser les rapports des isotopes du Zn dans les cernes des arbres puisque cela n'avait encore jamais été fait. La méthode reliée à la combinaison des cernes est décrite avec précision dans le Chapitre 4, Article II. Les résultats obtenus ont montré de très bonnes relations entre les cernes des arbres combinés et individuels. Pour les concentrations de Zn, nous avons obtenu un coefficient de corrélation de Pearson (r) de 0,66 ($P < 0,05$; $n = 9$) en comparant la moyenne des résultats individuels de quatre arbres avec les résultats obtenus pour les cernes combinés (Figure 15A). Pour les résultats de $\delta^{66}\text{Zn}$, la valeur de la moyenne des quatre arbres se situe à l'intérieur de l'intervalle de confiance des résultats des cernes combinés ce qui permet de confirmer que cette méthode produit des résultats fiables (Figure 15B).

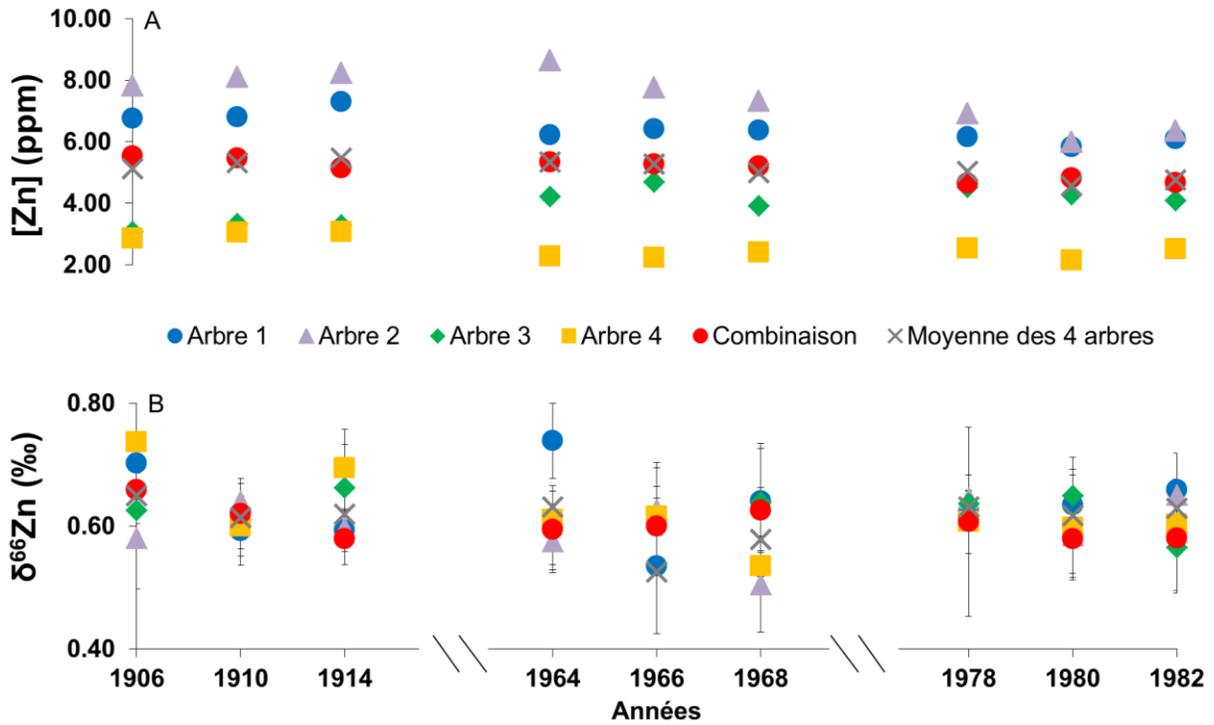


Figure 15 Comparaison de la concentration de Zn (A) et du rapport $\delta^{66}\text{Zn}$ (B) dans les cernes de croissance combinés et individuels

Par conséquent, cette méthode a été appliquée sur les séries complètes des sites 2 et 3 avec une résolution de 4 et 2 ans de 1877 à 1948 et de 1949 à 2008 pour le site 2 et de 1878 à 1949 puis de 1950 à 2009 pour le site 3. Cette résolution permet d'obtenir suffisamment de matériel pour faire les analyses visées. Elle apporte également une haute résolution à partir de 1967, année correspondant au début du développement de l'industrie des sables bitumineux (Burrowes *et al.*, 2011). Couplée aux méthodes de digestion et de découpe décrites précédemment, la combinaison des cernes a permis d'obtenir des résultats de concentration de métaux et d'isotopes de Pb et de Zn précis et exactes.

3.2 L'influence du climat sur les patrons de croissance

La mesure de la largeur des cernes de croissance des arbres apporte une référence dans le cadre d'une étude de dendrogéochimie. Elle permet de connaître l'évolution des conditions dans lesquelles les arbres se sont développés et d'identifier les facteurs majeurs influençant la croissance, comme les conditions climatiques ou les apports atmosphériques. Ces facteurs sont très importants puisqu'ils conditionnent l'assimilation des métaux.

Pour cette étude, l'évolution de la croissance pour chacun des sites a été caractérisée en utilisant les largeurs de cerne indicées moyennes ainsi que les accroissements de surface terrière indicés moyennes de tous les arbres (Figure 16 ; Annexe B).

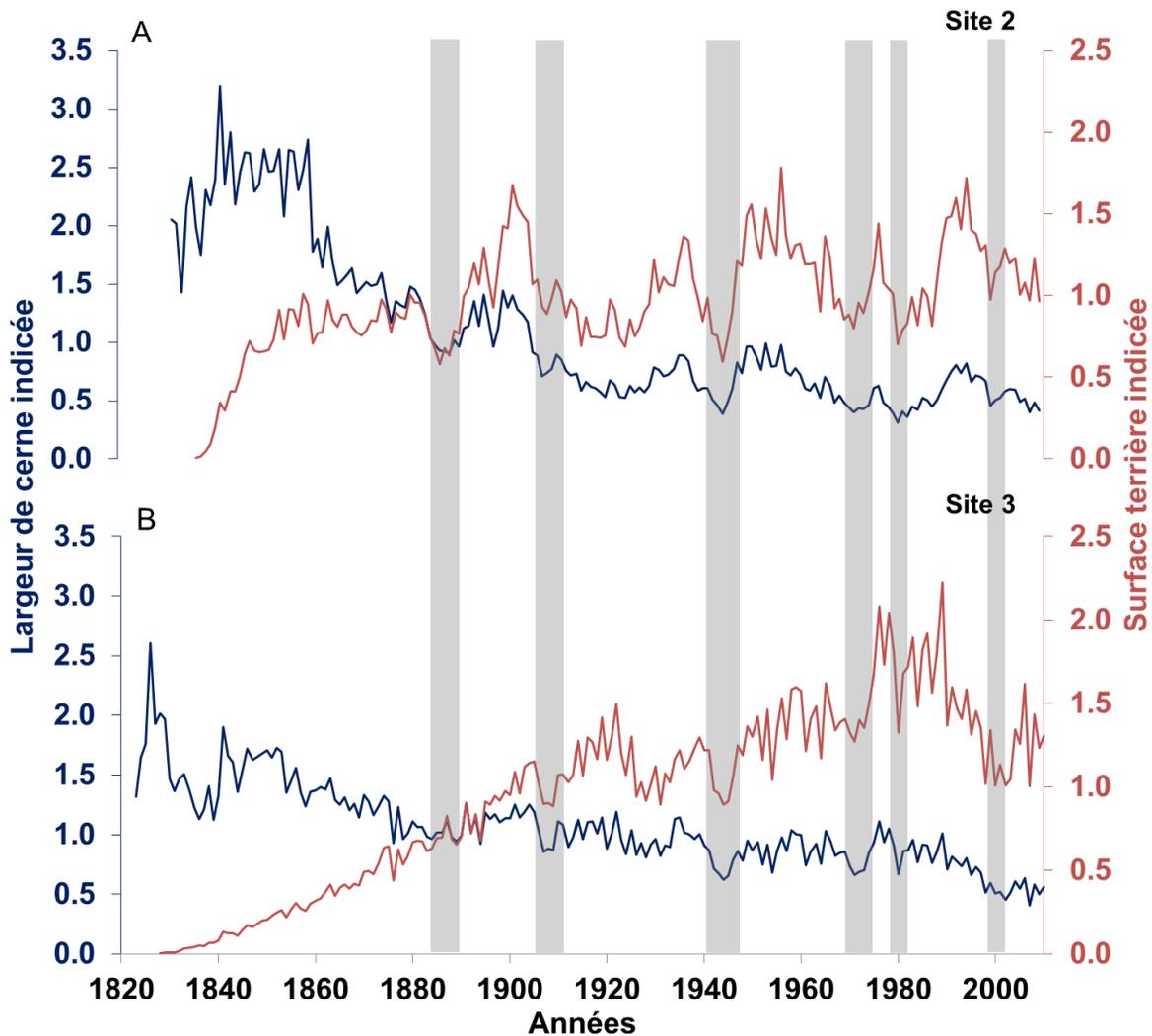


Figure 16 Largeur de cerne indicée moyenne comparée à l'accroissement de la surface terrière indicé moyenne des sites 2 (A) et 3 (B)
Les rectangles gris représentent les périodes de diminution de croissance importante.

Les patrons de croissance des épinettes blanches des sites 2 et 3 montrent chacun des phases de stabilisation indiquant que les populations ont atteint un stade de maturité. Cet équilibre est généralement caractérisé par un ralentissement graduel de l'activité métabolique. Cependant, les courbes d'accroissement de surface terrière des deux sites montrent des réductions de croissance synchrones pour les périodes de 1883-1891, 1905-1910, 1940-1945, 1969-1974, 1978-1981 et 1997-2002. Ces chutes de croissance se retrouvent également dans les patrons de croissance d'autres sites

échantillonnés pour le projet CORES (comm. pers. J. Marion). En observant les données climatiques, on constate qu'il y a une diminution des précipitations totales et une augmentation des températures moyennes durant les mois estivaux de ces périodes. Par ailleurs, une analyse plus complète des relations statistiques entre l'accroissement de surface terrière des deux sites et certains paramètres climatiques montre des corrélations significatives. En effet, le coefficient de corrélation des rangs de Spearman¹ (ρ) présente des relations avec la température minimum (T_{\min}) et les précipitations totales (P_{total} ; Figure 17 et Figure 18). Le patron de croissance du site 2 montre des corrélations positives avec les précipitations du mois de juin ($\rho = 0,21$; $P < 0,05$; $n = 88$; Figure 17A) et avec la température minimum de juin à juillet ($\rho = 0,25$; $P < 0,02$; $n = 101$; Figure 17B). Le patron de croissance du site 3, quant à lui présente des corrélations positives avec les précipitations des mois de novembre à mai ($\rho = 0,52$; $P < 0,01$; $n = 88$; Figure 18A) et avec les températures minimums de mai à septembre ($\rho = 0,50$; $P < 0,01$; $n = 101$; Figure 18B).

1. Le coefficient de corrélation des rangs de Spearman est plus robuste que le coefficient de Pearson face aux valeurs extrêmes pouvant exister dans les séries climatiques car il est basé sur les rangs plutôt que sur les valeurs exactes. Par conséquent, il sera utilisé tout au long de cette étude lorsque les séries dendrochronologiques/géochimiques seront comparées aux conditions climatiques.

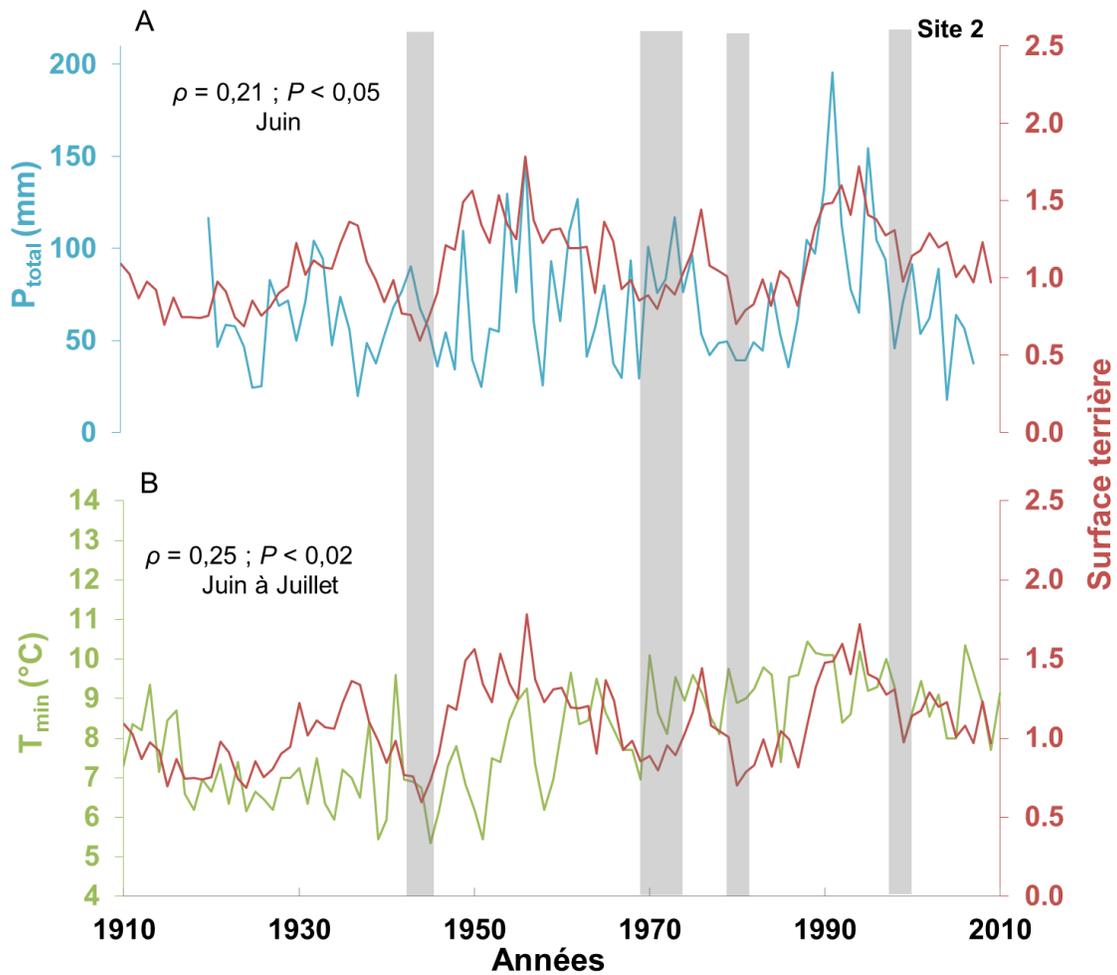


Figure 17 Comparaison de la surface terrière moyenne du site 2 avec les précipitations (A) et la température minimum (B)

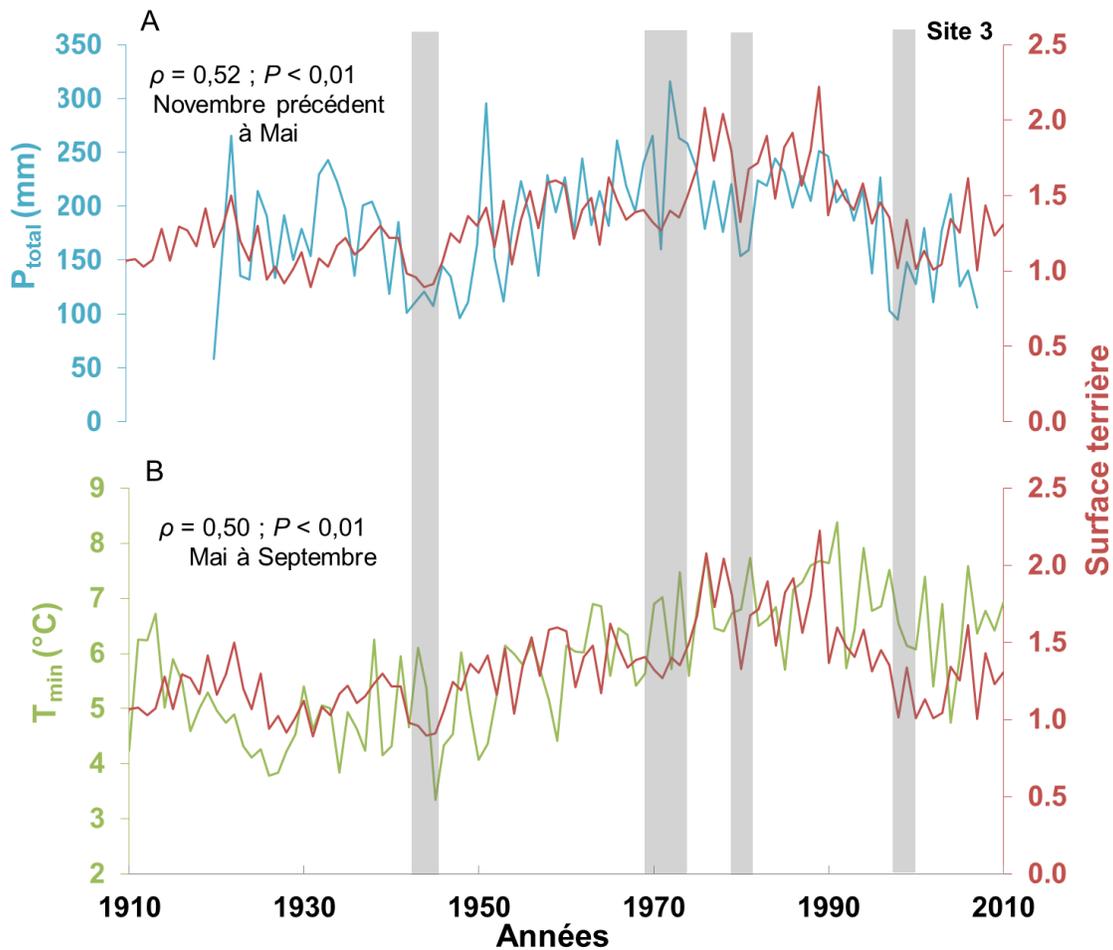


Figure 18 Comparaison de la surface terrière moyenne du site 3 avec les précipitations (A) et la température minimum (B)

Globalement, les observations et corrélations suggèrent qu'il existe au moins deux liens importants entre les conditions climatiques et la croissance des arbres des sites étudiés. D'une part, il y a un lien primaire dû à l'approvisionnement en eau pendant la période de croissance des arbres. Durant les six périodes de réduction de croissance, les arbres ont probablement été en situation de stress hydrique sous l'effet d'un manque d'eau. Ainsi, plus les conditions climatiques au printemps et en été sont bonnes, plus la croissance est importante, et vice-versa. D'autre part, il y a un lien secondaire dû aux conditions hivernales et printanières durant la période de dormance et de début de croissance des arbres. Les conditions hivernales peuvent influencer l'état des racines au printemps ce qui a pour effet de réguler la croissance en été. Plus

les précipitations totales hivernales et printanières sont importantes plus la croissance de l'arbre en été est forte, et vice-versa. Ces mécanismes sont discutés plus en détail dans la sous-section suivante et le Chapitre 4, Article I.

L'analyse des degrés-jours de croissance a mis en évidence une évolution de la période de croissance de l'arbre depuis 1944 (début de la disponibilité des données quotidiennes). Le début de la saison de croissance de l'arbre (ainsi que la fin) a été déterminée à partir de la règle proposée par Mackey *et al.* (1996). Cette règle consiste à calculer les degrés-jours pour lesquels la température moyenne journalière est supérieure ou égale à 5°C pour 5 jours consécutifs. Lorsque la température minimum journalière est inférieure à 2°C, cela correspond à la fin de la saison de croissance. Cette règle a été adaptée en ajoutant la condition que la température minimum journalière doit être supérieure ou égale à 4,5°C pour déterminer le début de croissance (Rossi *et al.*, 2008). Le test de tendance de Mann-Kendall révèle une diminution significative du nombre de jours de début de croissance au printemps ($P < 0,02$) et une augmentation significative du nombre de jours de fin de croissance en automne ($P < 0,01$; Figure 19) de 1944 à 2012. Ceci suggère que la croissance commence plus tôt et termine plus tard dans l'année depuis au moins 1944, augmentant ainsi la période de croissance des épinettes dans cette région. Par conséquent, l'augmentation générale des températures peut permettre une mise en route de la croissance de l'arbre plus tôt dans l'année. Une fois que les patrons de croissance ont été définis, compris et que la datation des cernes a été correctement établie, il a été possible d'entreprendre les étapes de laboratoire pour permettre l'analyse dendrogéochimique.

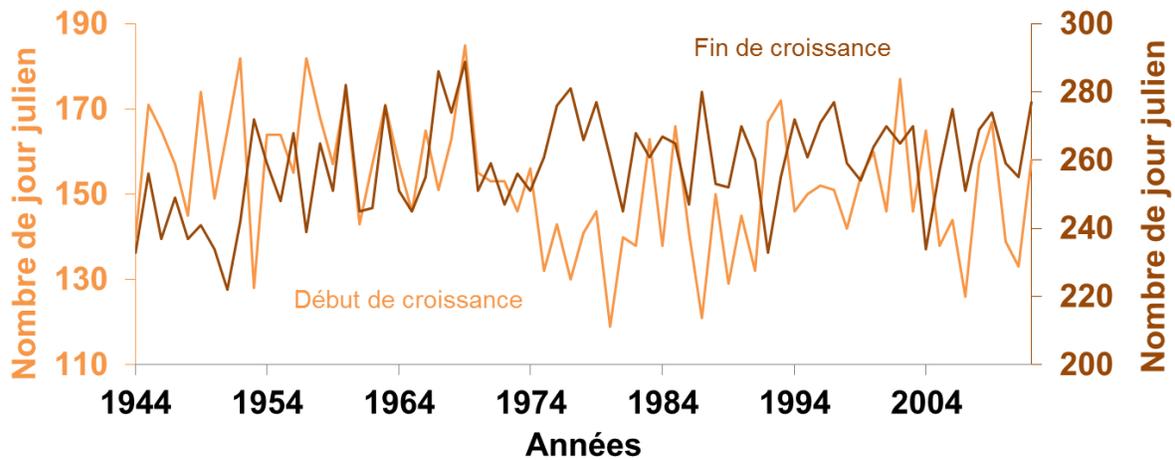


Figure 19 Évolutions du début et de la fin de la croissance reportées en nombre de jours juliens pour la région d'étude

3.3 Les facteurs influençant les séries dendrogéochimiques

3.3.1 Les conditions climatiques

Pour évaluer l'influence des conditions climatiques sur les séries de Pb, les Données Climatiques Canadiennes Ajustées et Homogénéisées (DCCA) de la station de Fort McMurray sont comparées aux concentrations et aux rapports isotopiques de Pb des cernes de croissance du site 3 (Annexe C). Le site 2 ne fait pas partie de cette évaluation car les concentrations en Pb des cernes de croissance sont trop faibles pour permettre d'analyser les isotopes de cet élément. Les données climatiques mensuelles sont alors moyennées aux 4 et 2 ans pour les périodes 1878 à 1949 et 1950 à 2009, respectivement, pour obtenir la même résolution que les données de Pb. Ces moyennes sont générées mensuellement sur une période allant du mois de juillet de l'année précédente au mois de septembre de l'année en cours. À partir de ces moyennes mensuelles, le coefficient de corrélation des rangs de Spearman (ρ) est appliqué pour évaluer les relations entre les paramètres climatiques (température minimum (T_{\min}), maximum (T_{\max}), moyenne (T_{moy}), précipitation totale (P_{total})) et les concentrations et isotopes de Pb dans les cernes de croissance. Les corrélations entre les paramètres climatiques et les indicateurs dendrogéochimiques sont testées sur

différentes fenêtres de temps : mensuelles, tous les 2, 3, 4 mois consécutifs et ce jusqu'à 15 mois. Cette approche permet de faire ressortir certaines périodes en identifiant celles pour lesquelles les corrélations sont significatives. Par exemple, pour la période hivernale, il y a une corrélation positive entre les concentrations de Pb et les précipitations totales (Tableau 10). En outre, cette approche est également appliquée entre la croissance des arbres, estimée par l'accroissement de la surface terrière indicé moyen des quatre arbres utilisés (BAI¹), les concentrations et les isotopes du Pb, et les paramètres climatiques, pour tenter d'identifier des relations statistiques et aider à la compréhension des mécanismes impliqués dans l'évolution dendrogéochimique.

Les corrélations statistiques obtenues (Tableau 10) appuient l'hypothèse de l'influence des conditions climatiques sur la croissance. Dans la région d'étude, les précipitations hivernales peuvent influencer la croissance au début du printemps en agissant sur le système racinaire ($\rho = 0,66$; $P < 0,01$ d'octobre à février). Le couvert neigeux a la capacité d'isoler le sol de l'air glacial, c'est pourquoi il joue un rôle majeur dans la régulation de la température du sol en hiver (Edwards et Cresser, 1992, Groffman *et al.*, 2001). En effet, des précipitations de neige importantes protègent le sol du froid, par conséquent les racines, permettant un accroissement de l'arbre normal au printemps. En revanche, des précipitations hivernales faibles ne protégeant pas suffisamment les racines du froid, peuvent limiter la croissance au printemps. Les températures minimums ont également la capacité d'influencer la croissance en déclenchant l'activité photosynthétique au printemps (Jarvis et Linder, 2000). Une étude menée dans le centre de l'Alberta montre que les épinettes blanches sont capables d'avoir une activité photosynthétique sous des températures minimums journalières de -10°C au début du mois d'avril (Man et Lieffers, 1997).

1. $BAI_n = \pi(R_n^2 - R_{n-1}^2)$ avec R le rayon de l'arbre et n l'année du cerne en formation (Duchesne *et al.*, 2003)

Par conséquent, il est possible que les températures minimums influencent la croissance des arbres du site étudié ($\rho = 0,59$; $P < 0,01$ d'avril à septembre). L'augmentation générale des températures peut également déclencher la photosynthèse de plus en plus tôt dans l'année, ce qui est en accord avec le début de croissance de plus en plus précoce observé dans la sous-section précédente.

Tableau 10 Corrélations statistiques significatives entre les caractéristiques du Pb, le BAI et les paramètres climatiques

Paramètre climatique	[Pb]	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	BAI
P_{total} ($n = 36$)	0,53 (novembre_P à février)	-0,42 (mai à août)	0,66 (octobre_P à février)
T_{min} ($n = 40$)	0,18* (avril à septembre)	-0,67 (avril à septembre)	0,59 (avril à septembre)
BAI ($n = 48$)	0,43	-0,64	-

* non significatif à 0,05. Toutes les autres corrélations sont significatives à 0,01 (périodes correspondantes)

_P réfère aux mois de l'année précédente avec une résolution de 4 et 2 ans

En influençant la croissance, les conditions climatiques modifient également l'assimilation du Pb puisque celui-ci est un élément non essentiel pour l'arbre et qu'il est assimilé passivement lors de l'ascension de la sève. Par conséquent, la croissance de l'arbre, qui reflète son activité métabolique, joue un rôle déterminant pour les concentrations de Pb dans les cernes ($\rho = 0,43$; $P < 0,01$). Plus la croissance de l'arbre sera forte, plus les concentrations de Pb peuvent augmenter. Ainsi, en modifiant l'état des racines, les précipitations hivernales peuvent aussi influencer l'assimilation du Pb ($\rho = 0,53$; $P < 0,01$ de novembre à février) au printemps expliquant ainsi les variations de concentration du Pb dans les cernes (Figure 20A). En complément, les isotopes du Pb renseignent sur les sources du Pb accumulé dans les cernes. Les proportions des types de Pb provenant de ces sources semblent varier en fonction de la température minimum ($\rho = -0,67$; $P < 0,01$ d'avril à septembre) et des précipitations totales ($\rho = -$

0,42 ; $P < 0,01$ de mai à août ; Figure 20B). Il est probable qu'au cours des années, l'activité microbienne varie en fonction des conditions climatiques, favorisant le développement de la matière organique ainsi que la minéralisation du Pb dans les horizons organiques. Ceci entraîne une plus grande disponibilité du Pb de type organique pour l'arbre. Par conséquent, les variations isotopiques du Pb dans les cernes suggèrent que le Pb initialement assimilé était un mélange dominé par un type d'origine minérale et que la proportion de Pb de type organique a progressivement augmenté. Ces relations et mécanismes sont discutés plus en détail dans le Chapitre 4, Article I.

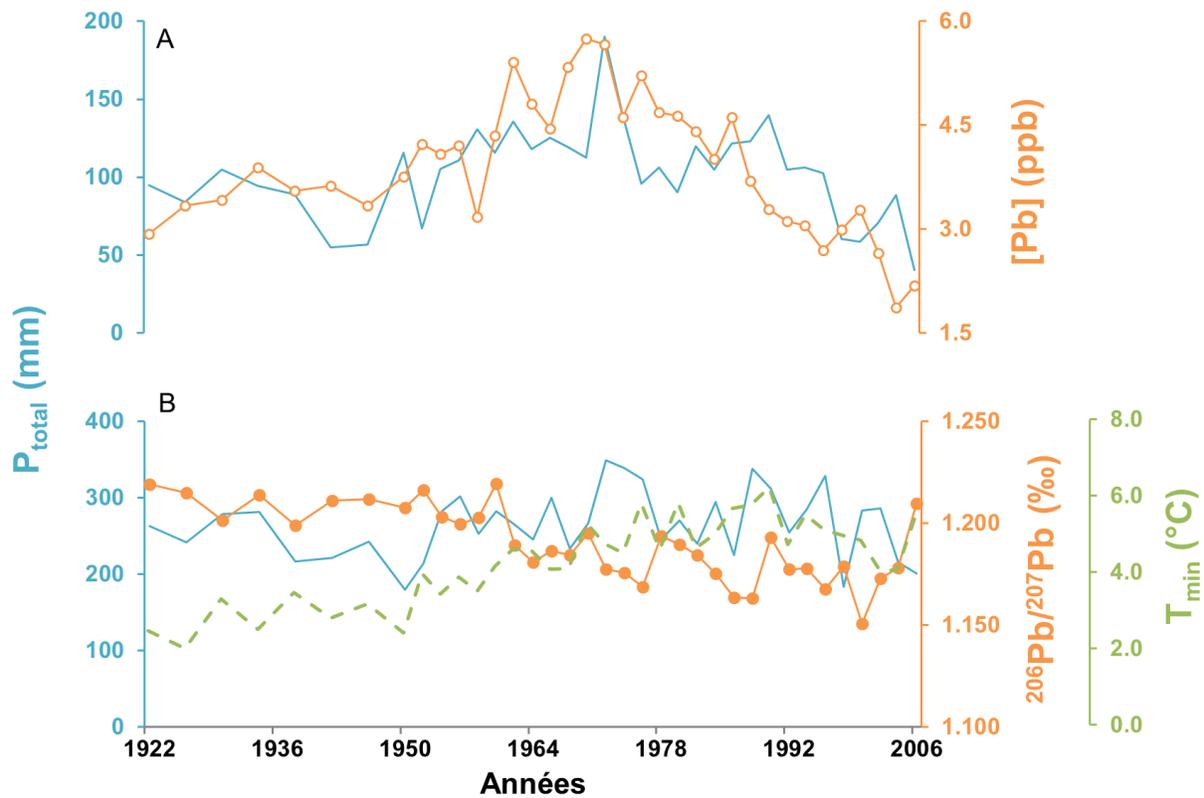


Figure 20 Comparaison des concentrations de Pb dans les cernes de croissance avec les précipitations totales (A) ainsi que le rapport ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb avec les précipitations totales et la température minimum (B) de 1922 à 2009

3.3.2 L'apport atmosphérique de Pb anthropique

En plus de l'influence des conditions climatiques sur les caractéristiques du Pb dans les cernes de croissance, il semblerait que les arbres du site 3 reçoivent des particules atmosphériques chargées de Pb d'origines variées. En analysant le Pb des sédiments de lac échantillonnés dans le delta Peace-Athabasca (~200 km au nord du cœur des opérations d'extraction des sables bitumineux et ~150 km au nord du site 3), Wiklund *et al.* (2012) ont observé des tendances à long-terme (de 1870 à 2010) caractéristiques de la contribution en Pb provenant des aérosols du nord-ouest de l'Amérique du nord (ANOAN). La comparaison de cette série à celle des concentrations de Pb dans les cernes de croissance du site 3 révèle une corrélation significative ($r = 0,61$; $P < 0,05$; $n = 12$; Figure 21). Par conséquent, l'augmentation de concentration de Pb dans les cernes de 1920 à 1970 peut également être attribuée à l'augmentation du Pb dans l'atmosphère issue des activités industrielles et de la combustion des essences. En revanche, la diminution de concentration de Pb à partir de 1974 dans les cernes et les sédiments de lac traduit la mise en place de directives environnementales pour réduire les émissions de Pb dans l'atmosphère à partir des années 70-80 (ex. Loi Canadienne sur la protection de l'environnement ; Davies, 1988).

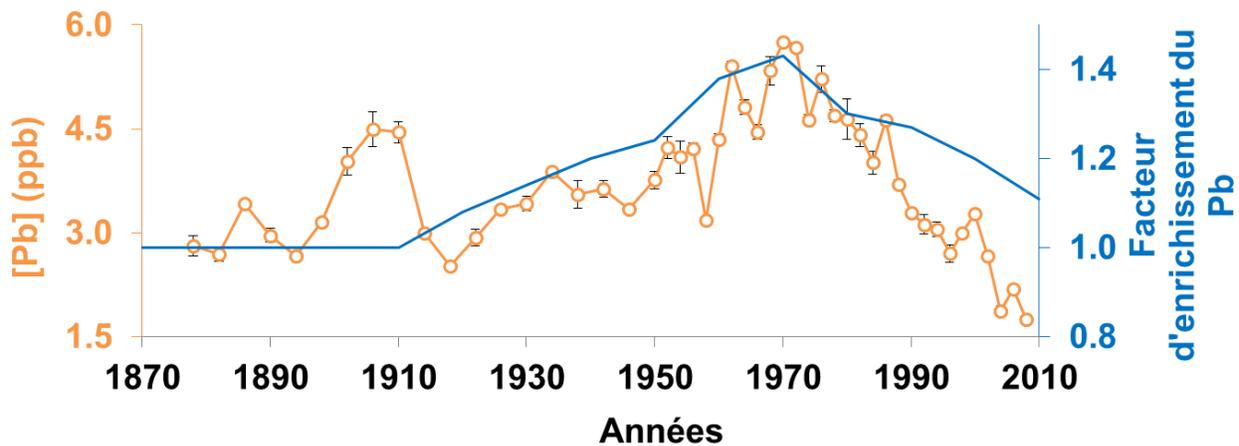


Figure 21 Comparaison des concentrations de Pb dans les cernes de croissance du site 3 avec le facteur d'enrichissement du Pb calculé dans les sédiments de lac du delta Peace-Athabasca

Les isotopes du Pb dans les cernes et les sols complètent ces observations en distinguant les sources de contamination. En comparant la signature isotopique du Pb de certaines sources de la zone d'extraction des sables bitumineux et des aérosols du nord-ouest de l'Amérique du nord, avec les rapports isotopiques de Pb des cernes de croissance des arbres du site 3, on constate que les variations des rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ne s'expliquent pas seulement par les apports atmosphériques des ANOAN (Figure 22). Les rapports isotopiques du Pb des cernes de croissance de 1922 à 1973 évoluent depuis ceux mesurés dans les horizons minéraux vers ceux observés dans les ANOAN, tandis que ceux de 1974 à 2009 tendent vers la signature isotopique des horizons organiques. Par ailleurs, cette dernière tombe exactement dans l'étendue de la signature isotopique des sables des résidus miniers. Il est alors probable que les ANOAN soient la source principale d'apport de Pb de 1922 à 1973 et qu'elle soit progressivement remplacée par un apport provenant de la zone d'extraction des sables bitumineux depuis la mise en place des restrictions gouvernementales. Finalement, la diminution des concentrations de Pb à partir de 1974 suggère que de minimes apports atmosphériques peuvent faire varier la signature isotopique du Pb des horizons organiques (Chapitre 4, Article I).

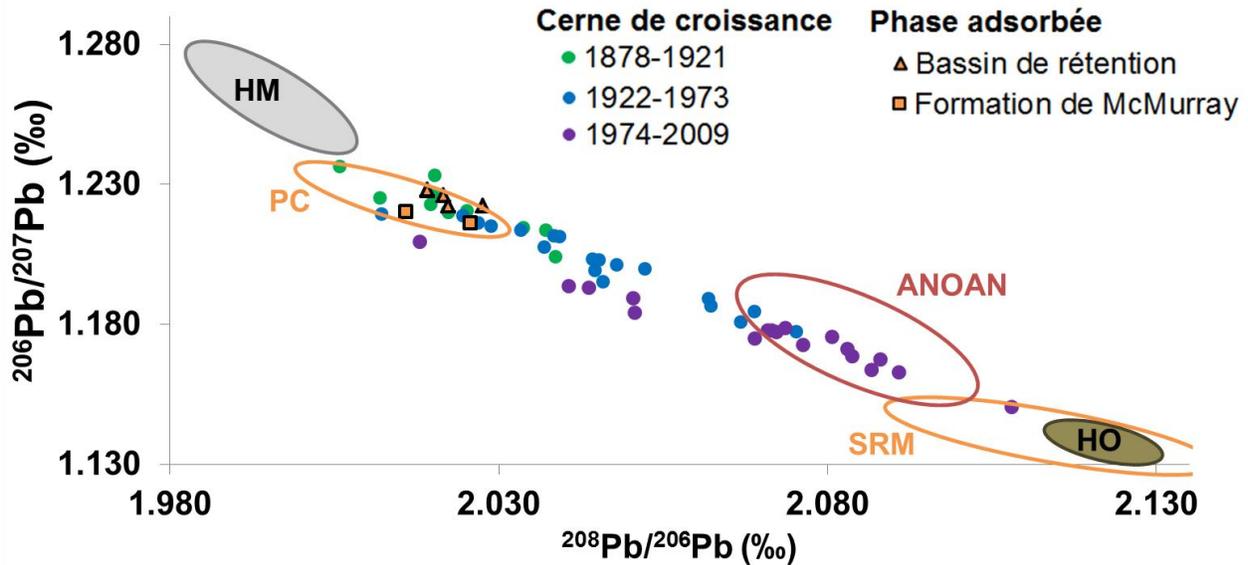


Figure 22 Valeurs du rapport $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ en fonction des valeurs du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ des données du site étudié et de la littérature
Données du site étudié : cernes de croissance de 1878 à 2009 et phase labile des horizons de sols organiques (HO) et minéraux (HM).
Données de la littérature : phase labile des bassins de rétention et de la Formation de McMurray (Savard *et al.*, 2012), sables des résidus miniers (SRM) et particules des cheminées (PC ; Graney *et al.*, 2012) de la zone d'extraction des sables bitumineux, et également aérosols du nord-ouest de l'Amérique du nord (ANOAN ; essence Canadienne et Etats-Uniennes, air urbain de Calgary, Davis, Berkeley et Pasadena ; Bollhöfer et Rosman, 2002, Sangster *et al.*, 2000, Sturges et Barrie, 1987).

3.3.3 Les processus géochimiques

Le plomb : Tel que mentionné précédemment, il n'a pas été possible d'analyser les rapports isotopiques du Pb dans les cernes des arbres du site 2 en raison des concentrations trop faibles. Cependant, en comparant les concentrations de Pb des horizons de sol (Annexe D), on constate que les horizons organiques du site 2 contiennent autant, voire plus, de Pb que ceux du site 3 (Figure 23A). Le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ des horizons organiques des sites 2 et 3 (Annexe D) présentent une signature isotopique très similaire, tandis que celui des horizons minéraux montre une légère différence (Figure 23B). De plus, les profils de pH des sols des deux sites sont

similaire (Figure 23C). Par conséquent, il se peut que le site 2 reçoive également du Pb anthropique. En revanche, le site 2 présente un sol plus sec que celui du site 3. Il est possible que les racines se rendent plus en profondeur, proche des horizons minéraux par exemple, pour obtenir l'eau dont l'arbre a besoin au site 2. Ces horizons étant faiblement concentrés en Pb, l'arbre assimile encore moins de Pb passivement. Il est donc possible que la différence entre les conditions d'humidité explique les différences de concentrations de Pb dans les cernes des arbres aux sites 2 et 3.

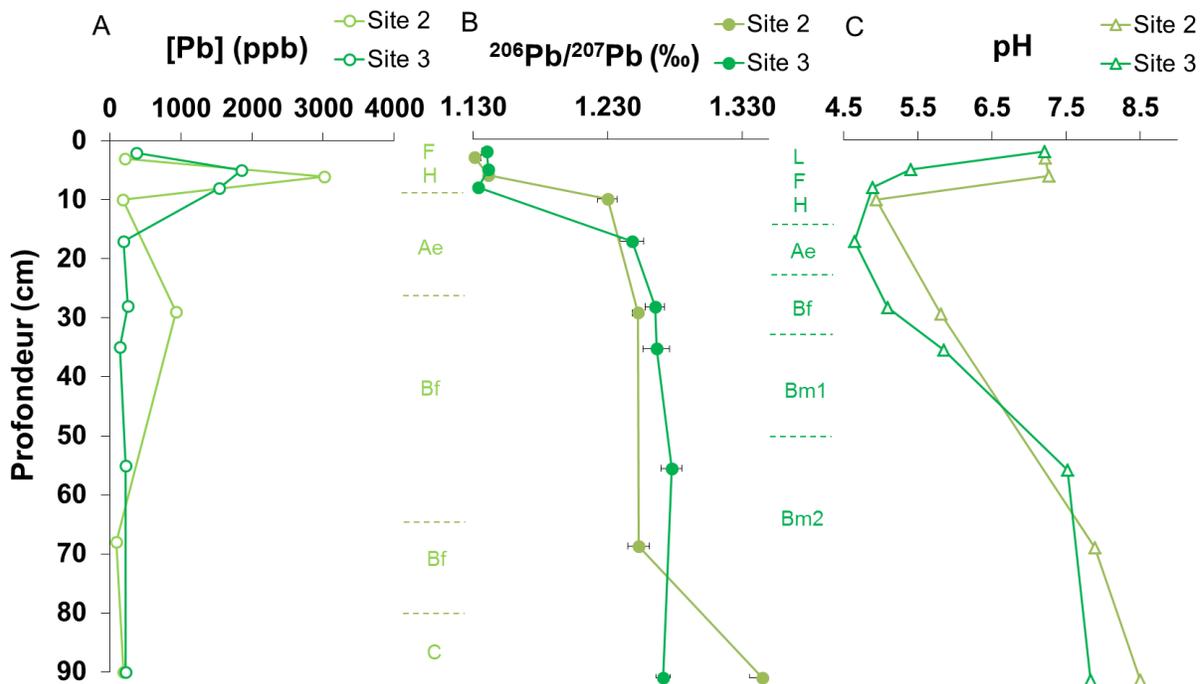


Figure 23 Comparaison de la concentration de Pb (A), du rapport ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb (B) et du pH (C) dans les horizons de sol des sites 2 (vert clair) et 3 (vert foncé)
 La limite de chaque horizon est définie par les lignes en pointillées.

Le zinc : Les résultats des concentrations des horizons des sites 2 et 3 (Annexe D) montrent des valeurs plus élevées dans le Zn de la phase non-labile (Figure 24A et Figure 25A). Le Zn de la phase labile des horizons organiques, correspondant au Zn biodisponible pour l'arbre, présente des concentrations comprises entre 3,4 et 10,2 ppm pour le site 2, et entre 1,2 et 15,3 ppm pour le site 3. Certaines des analyses des isotopes du Zn (Annexe D) dans les horizons de sols n'ont pas été possibles soit en

raison des concentrations de Zn trop faibles, soit en raison des concentrations trop élevées en Fe, pouvant endommager la résine des colonnes chromatographiques. Généralement, le Zn de la phase labile des échantillons de sol est plus enrichi en isotopes lourds que le Zn de la phase non-labile (Figure 24B et Figure 25B). De plus, les valeurs de $\delta^{66}\text{Zn}$ sont plus élevées dans les horizons organiques que dans les horizons minéraux. En comparant les valeurs des rapports $\delta^{66}\text{Zn}$ des horizons organiques avec celles des échantillons issus des bassins de rétention ($\delta^{66}\text{Zn} = 0,23$ et $0,16 \pm 0,06$ ‰ pour le Zn des phases labile et non-labile, respectivement), nous pouvons constater que ces dernières sont plus appauvries en isotopes lourds. En outre, à partir d'un pH supérieur à 6, il y a d'avantage de formation de complexes entre le Zn et la matière organique (Jouvin *et al.*, 2009). Un enrichissement en isotopes lourds résulte de la formation de ces complexes. De plus, les plantes ont tendance à privilégier l'assimilation du Zn^{2+} libre, appauvri en isotopes lourds, laissant potentiellement le sol relativement enrichi en isotopes lourds (Jouvin *et al.*, 2012). Par conséquent, il est possible que le pH influence la mobilité du Zn et que les processus associés au sol des sites étudiés, spéciation et assimilation du Zn, prévalent sur de potentiels apports atmosphériques de Zn.

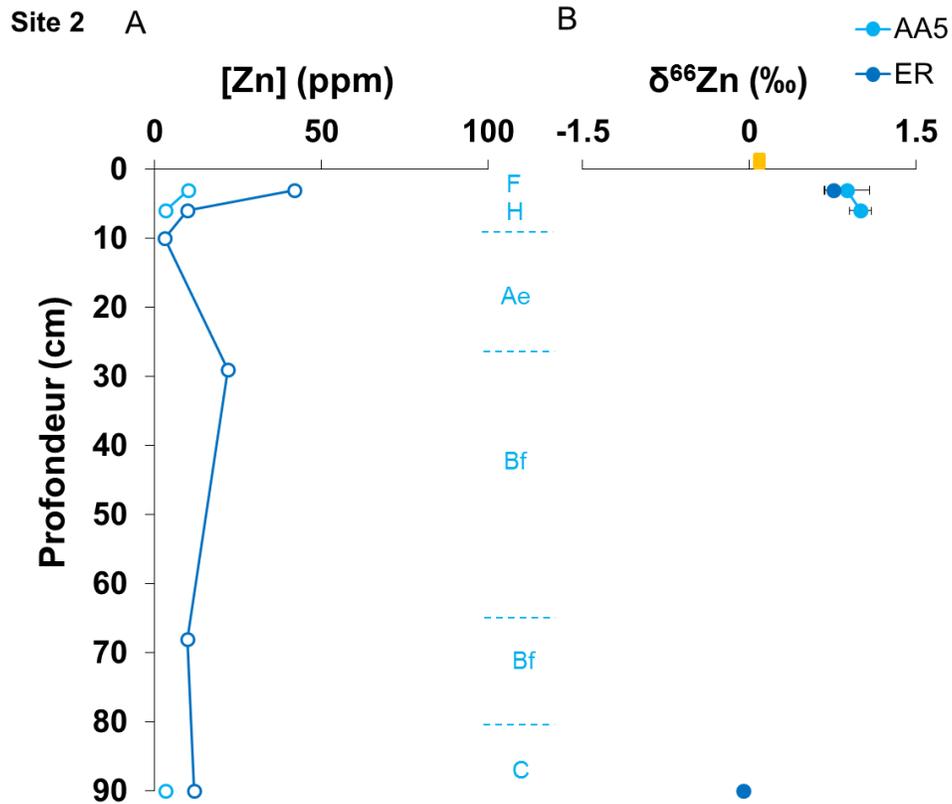


Figure 24 Comparaison des concentrations de Zn (A) et du rapport $\delta^{66}\text{Zn}$ (B) obtenues pour le Zn des phases labile (AA5) et non-labile (ER) des horizons de sol du site 2
La limite de chaque horizon est définie par les lignes en pointillées. Le carré jaune représente le rapport $\delta^{66}\text{Zn}$ des bassins de rétention de la zone d'extraction des sables bitumineux (Savard *et al.*, 2012).

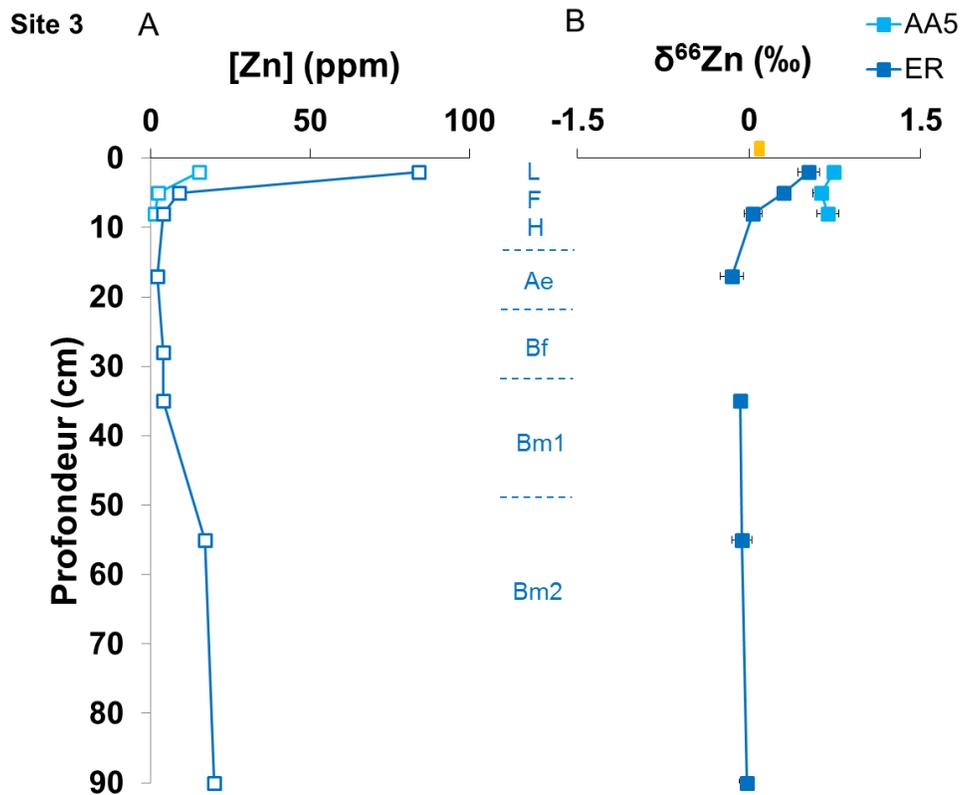


Figure 25 Comparaison des concentrations de Zn (A) et du rapport $\delta^{66}\text{Zn}$ (B) obtenues pour le Zn des phases labile (AA5) et non-labile (ER) des horizons de sol du site 3
La limite de chaque horizon est définie par les lignes en pointillées.
Le carré jaune représente le rapport $\delta^{66}\text{Zn}$ des bassins de rétention de la zone d'extraction des sables bitumineux (Savard *et al.*, 2012).

3.3.4 Les processus physiologiques

L'interprétation dendrogéochimique peut devenir complexe, voire impossible, lorsque les processus de translocation radiale interviennent et masquent les tendances dans les séries temporelles des métaux potentiellement associées à des changements environnementaux. Comme énoncé dans la sous-section 1.3.2.2, plusieurs facteurs tels que la duraminisation (transformation de l'aubier sénescé en duramen), ou encore la mobilité des éléments peuvent être à l'origine de la translocation radiale dans les arbres (Cutter et Guyette, 1993). Les éléments sont alors redistribués radialement dans le tronc au lieu d'être fixés dans le cerne en formation. Par exemple, le K et le P sont des

éléments très mobiles et se retrouvent généralement dans le symplaste des cellules vivantes de parenchymes proches de l'écorce. Ils sont facilement résorbés vers les cernes récents lorsque l'aubier est sénéscent et qu'il se transforme en duramen (Meerts, 2002, Momoshima et Bondietti, 1990). Effectivement, les concentrations de K et P des cernes des sites 2 et 3 (Annexe C) montrent des profils typiques de tendance radiale avec une augmentation des concentrations à partir de la zone de transition aubier-duramen jusqu'à l'écorce (Figure 26A).

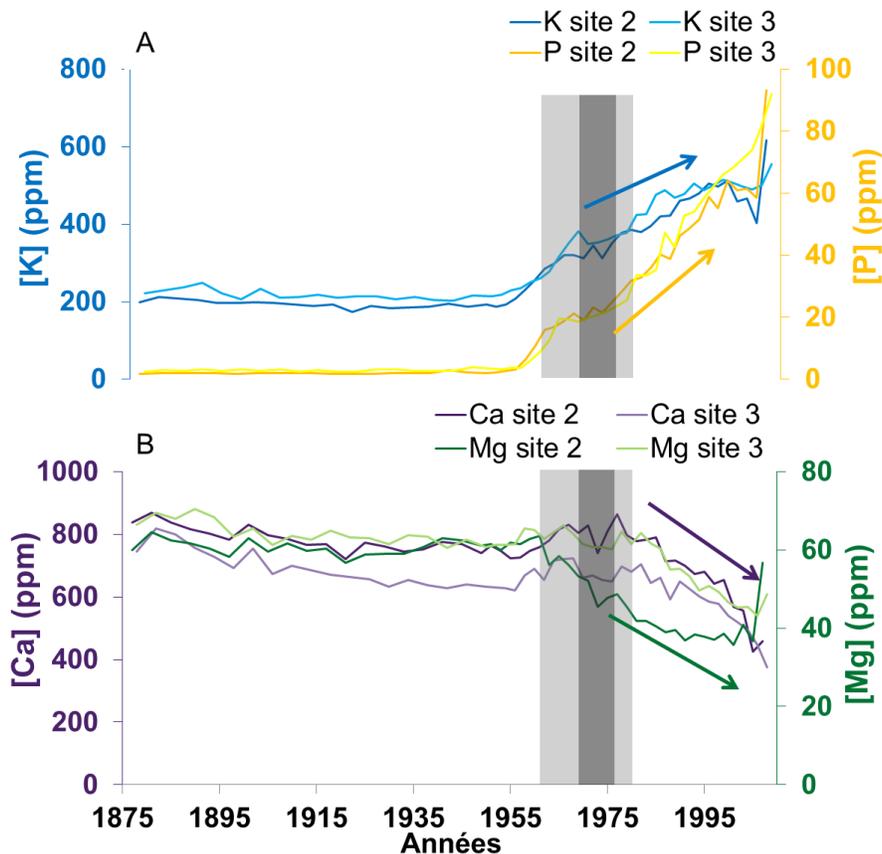


Figure 26 Comparaison des profils de concentration des macronutriments (P et K (A), Ca et Mg (B)) avec la zone de transition aubier-duramen
Le rectangle gris foncé correspondant à la zone de transition du site 2 et le rectangle gris clair à celle du site 3.

En revanche, le Ca et le Mg sont des éléments légèrement moins mobiles que le K et le P. Ils sont principalement adsorbés par les sites d'échanges chargés négativement, incorporés sous forme de pectate ou dans la matrice ligneuse (Houle *et al.*, 2008, Meerts, 2002). Une tendance à la diminution de la moelle vers l'écorce est généralement observée pour ces éléments dans les conifères. Cette tendance est attribuée à la diminution de la capacité de rétention des cations par le bois, de la moelle vers le cambium, en fonction du rayon de l'arbre (Momoshima et Bondiotti, 1990). En effet, les concentrations de Ca et Mg des cernes des sites 2 et 3 (Annexe C) diminuent du centre du tronc jusqu'au cambium (Figure 26B) de manière similaire aux deux sites (Ca : $r = 0,92$; $P < 0,01$; $n = 48$ et Mg : $r = 0,75$; $P < 0,01$; $n = 48$). Cependant, la diminution devient plus abrupte à partir de la zone de transition aubier-duramen pour les deux sites.

Le Fe et le Cu sont des éléments essentiels (impliqués dans la photosynthèse ; Kabata-Pendias, 2010b) pouvant être facilement recyclés à travers l'aubier, et affectés par de la translocation dans les conifères (Kirchner *et al.*, 2008, Watmough, 1997, Watmough et Hutchinson, 1999). De plus, le Cu forme facilement des complexes avec les substances organiques présentes dans la sève (Mihaljevič *et al.*, 2011). Les profils de concentration du Fe et du Cu (Annexe C) sont très similaires, avec des corrélations significatives entre les deux sites (Fe : $r = 0,95$; $P < 0,01$; $n = 48$ et Cu : $r = 0,94$; $P < 0,01$; $n = 48$; Figure 27A). Grâce au test d'homogénéité de Buishand, il est possible de déterminer s'il existe un point de rupture significatif dans ces séries temporelles. Les profils de concentration du Fe présentent des points de rupture autour de 1976 ($P < 0,0001$), et ceux du Cu, autour de 1973 ($P < 0,0001$) pour les deux sites. Par conséquent, nous considérons que les profils de ces deux éléments reflètent une mobilité radiale due aux processus physiologiques dans les cernes d'épinette blanche.

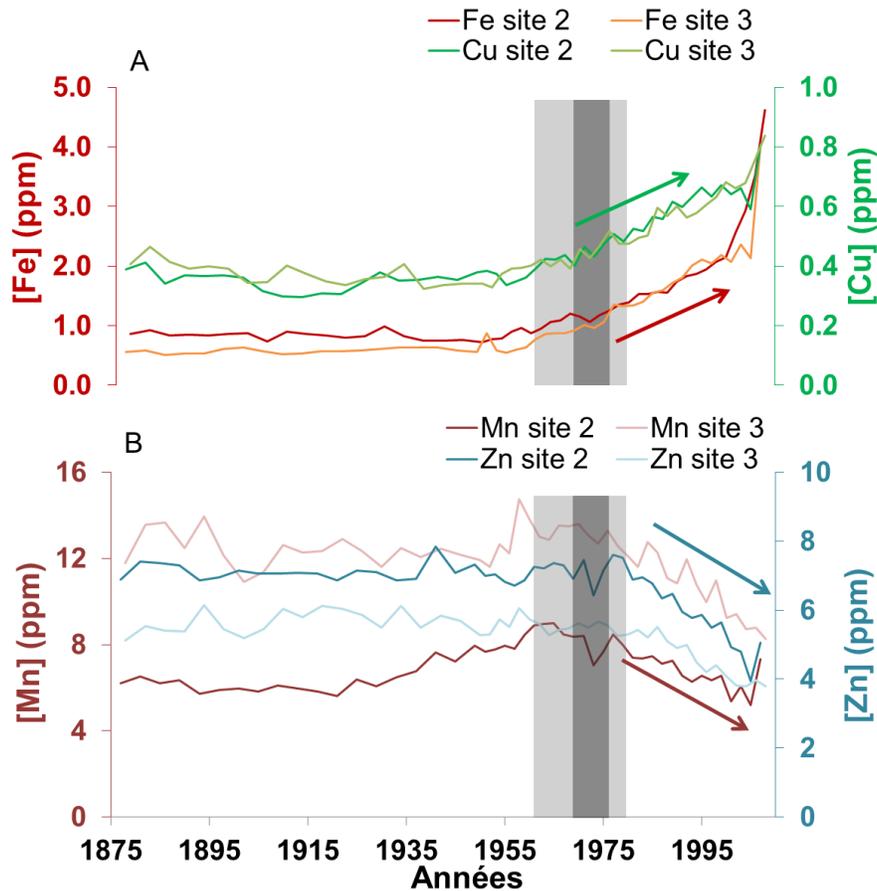


Figure 27 Comparaison des profils de concentration des micronutriments (Fe et Cu (A), Mn et Zn (B)) avec la zone de transition aubier-duramen. Le rectangle gris foncé correspondant à la zone de transition du site 2 et le rectangle gris clair à celle du site 3.

Le Mn est un élément intéressant car il réagit rapidement aux changements de pH dans le sol. En dessous d'un pH de 5, les oxydes de manganèse se dissolvent, libérant ainsi le Mn dans la fraction échangeable du sol. Le Mn étant plus disponible pour l'arbre, les concentrations dans les cernes augmentent (Augustin *et al.*, 2005, Mihaljevič *et al.*, 2008). Dans le cas des sites étudiés, les profils de Mn (Annexe C) montrent des tendances inverses avec une diminution des concentrations à partir de la zone de transition aubier-duramen pour les deux sites (Figure 27B). Le pH moyen des horizons organiques des sols du site 2 est de 7,25 et celui du site 3 est de 5,83 (Figure 23C). Les sites 2 et 3 ne montrent donc pas de signes distinctifs d'acidification synonymes

d'apports atmosphériques. En revanche, le site 3 présente un sol moyennement bien drainé par rapport au site 2. Il semble que le drainage du sol joue un rôle dans la disponibilité du Mn. Malgré la différence de drainage que présentent les sols de ces deux sites, les profils de concentration de Mn des cernes de croissance sont relativement similaires ($r = 0,43$; $P < 0,01$; $n = 48$), avec une diminution depuis la zone de transition aubier-duramen. Les profils du Mn semblent donc être affectés par la translocation à partir de la zone de transition aubier-duramen.

Le Zn est un élément moyennement mobile pouvant être sujet à translocation. En effet, plusieurs études ont reportées ou suggérées une diminution de la concentration du Zn, soit vers le duramen, soit vers l'écorce, attribuée au processus de translocation (ex. Lukaszewski *et al.*, 1988, Vanek *et al.*, 2011). Les profils de Zn dans les cernes aux sites 2 et 3 (Annexe C) sont très similaires et ne font pas exception, avec une diminution des concentrations à partir de la zone de transition aubier-duramen vers l'écorce ($r = 0,81$; $P < 0,01$; $n = 48$; Figure 27B). Lors de la formation du duramen, des produits d'extraction (ex. les phénols) sont fabriqués pour initier la sénescence des cellules de parenchyme de l'aubier. Ces produits d'extraction ont également des propriétés de protection contre les champignons et les bactéries, d'anti-oxydation et de formation de complexe avec les métaux (Schultz et Nicholas, 2002, Su *et al.*, 2012). Récemment, Su *et al.* (2012) ont montré que les groupes phénoliques ont un plus grand pouvoir absorbant que les groupes carboxyles envers les métaux, comme le Zn, dans le bois d'épinette. De plus, le Zn est un micronutriment essentiel à l'arbre et il offre également une résistance aux maladies liées aux champignons et aux bactéries (Kabata-Pendias, 2010b). Par conséquent, nous en avons déduit que le Zn dans nos séries peut potentiellement être complexé par des groupes phénoliques pour fournir une protection contre les maladies dans la zone du duramen, expliquant ainsi la diminution des concentrations à partir de la zone de transition aubier-duramen (Chapitre 4, Article II).

Le profil des rapports $\delta^{66}\text{Zn}$ du site 2 montre une tendance à la diminution significative de 1877 à 2009 ($P < 0,0001$), tandis que celui du site 3 est inchangé à long-terme (Figure 28 ; Annexe C). En revanche, la plupart des variations observées pour les deux sites se situent à l'intérieur de l'erreur analytique. Le modèle de translocation évoqué pour expliquer les profils de concentration du Zn implique vraisemblablement une série de processus biogéochimiques complexes. Il est possible que les différentes étapes impliquées génèrent des fractionnements isotopiques successifs d'enrichissement et d'appauvrissement (ex. absorption, résorption, complexation). À ce titre, les profils uniformes $\delta^{66}\text{Zn}$ du bois des cernes des arbres ne sont pas incompatibles avec le modèle de translocation invoqué. Rappelons toutefois qu'il est à ce stade impossible d'expliquer l'influence spécifique de chaque étape de la translocation sur le fractionnement isotopique du Zn (Chapitre 4, Article II). Cette hypothèse pourra être explorée plus en profondeur dans le futur car : (1) il existe très peu d'information sur les phénomènes de translocation du Zn ; (2) le degré de fractionnement de ce genre de processus sur les isotopes du Zn n'est pas connu. Finalement, nous notons qu'il existe des similitudes entre les profils de $\delta^{66}\text{Zn}$ des arbres des deux sites, par exemple de 1954 à 1978. Toutefois, nous pensons qu'il serait non rigoureux de les interpréter comme étant influencées par les conditions environnementales considérant que la translocation semble responsable des profils observés.

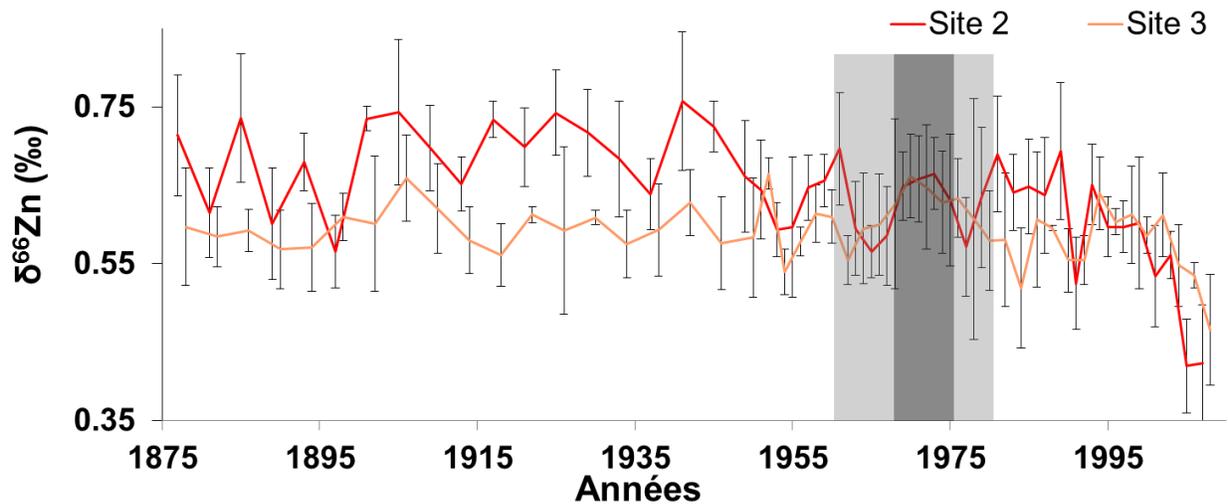


Figure 28 Comparaison des profils du rapport $\delta^{66}\text{Zn}$ des sites 2 (courbe rouge) et 3 (courbe saumon) avec la zone de transition aubier-duramen. Le rectangle gris foncé correspondant à la zone de transition du site 2 et le rectangle gris clair à celle du site 3.

La totalité des éléments analysés dans les cernes des épinettes blanches (sauf le Pb) montrent donc des profils pouvant être associés à la translocation radiale ; que ce soit une augmentation (K, P, Fe et Cu) ou une diminution (Ca, Mg) des concentrations du cœur de l'arbre vers l'écorce, ou encore une diminution (Mn et Zn) à partir de la zone de transition aubier-duramen jusqu'à l'écorce (Tableau 11).

Tableau 11 Tendances radiales des éléments analysés dans les cernes d'épinettes blanches des deux sites et pouvant être liées aux processus physiologiques

Éléments	Tendance radiale
K	
P	
Ca	
Mg	
Fe	
Cu	
Mn	
Zn	

 : Augmentation de la moelle vers l'écorce

 : Diminution de la moelle vers l'écorce

 : Diminution à partir de la zone aubier-duramen

Chapitre 4 - Articles



4.1 Article I – Influence of climate and industrial emissions on spruce tree-ring Pb isotopes analyzed at ppb concentrations in the Athabasca oil sands region

Auteurs :

Cet article a été écrit par Lauriane Dinis, Martine M. Savard, Paul Gammon, Christian Bégin et Judy Vaive.

Résumé :

Malgré leur importante utilisation pour les suivis de pollution dans les cernes de croissance des arbres, les concentrations et les rapports isotopiques du plomb (Pb) ont rarement été interprétés en d'autres termes. En effet, les relations entre les processus contrôlant la biodisponibilité et l'assimilation des caractéristiques du Pb ont été très peu décrites et comprises. Est-ce que les conditions climatiques peuvent influencer ces mécanismes ? Si oui, comment ? En revanche, la région d'extraction des sables bitumineux manque de perspective temporelle sur d'éventuels apports atmosphériques. Même si cette industrie a été caractérisée comme émettant de faibles concentrations de métaux, il n'en demeure pas moins qu'une augmentation des concentrations de Pb a été observée dans différentes matrices environnementales en s'approchant du cœur des opérations d'extraction des sables bitumineux. Les concentrations et les rapports isotopiques du Pb ont alors été analysés dans les cernes de croissance d'épinettes blanches et dans les horizons des sols sous-jacents. Ces résultats ont été comparés à certains paramètres climatiques (température et précipitations), et à certaines sources de contamination provenant du centre minier.

Les résultats ont montré de très faibles concentrations (de l'ordre de la partie par milliard) dans les cernes de croissance et des variations significativement corrélées avec les précipitations hivernales. Les variations du rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ des cernes de croissance ont également été statistiquement corrélées avec la température minimum printanière et estivale ainsi qu'avec les précipitations estivales. De fortes

corrélations ont aussi été observées entre les caractéristiques du Pb et la croissance des cernes.

Nous avons conclu que les conditions climatiques ainsi que la croissance de l'arbre jouent des rôles majeurs respectivement dans la biodisponibilité et l'assimilation du Pb pour le site étudié. Les conditions climatiques, d'une part, contrôlent l'état du système racinaire au printemps et par conséquent la croissance de l'arbre. D'autre part, elles influencent les mécanismes responsables de la biodisponibilité du Pb dans le sol (ex. activités microorganiques). En parallèle, entre 1922 et 1973, les variations du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ des cernes suggèrent que le site étudié aurait reçu des aérosols du nord-ouest de l'Amérique du nord. De 1967 à 2009, d'après les rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ des cernes de croissance et des horizons organiques de sol, il semble que les apports atmosphériques aient été progressivement dominés par les poussières provenant du centre minier.

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 (Lauriane Dinis) avec l'aide de la Dre Savard, du Dr Bégin, du Dr Gammon, de Mme Marion et de Mme Vaive. Mme Vaive a également analysé les concentrations et les isotopes du Pb des cernes de croissance et des sols. Toutes les étapes mentionnées se sont déroulées sous la supervision de la Dre Savard, du Dr Bégin et du Dr Gammon. Tous les coauteurs ont révisé et commenté l'article. Les corrections et commentaires majeurs ont été effectués par la Dre Savard.

Journal :

L'article I sera proposé au journal *Applied Geochemistry*.

Influence of climate and industrial emissions on spruce tree-ring Pb isotopes analyzed at ppb concentrations in the Athabasca oil sands region

Lauriane Dinis ^a, Martine M. Savard ^b, Paul Gammon ^c, Christian Bégin ^b, and Judy Vaive ^c

^a *Institut national de la recherche scientifique-ETE, 490 rue de la Couronne, Québec G1K9A9, Canada*

^b *Geological Survey of Canada, Natural Resources Canada, 490 rue de la Couronne, Québec G1K 9A9, Canada*

^c *Geological Survey of Canada, Natural Resources Canada, 601 Booth street, Ottawa K1A 0E8, Canada*

Corresponding author:

Lauriane Dinis

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 4479

E-mail: lauriane.dinis@ete.inrs.ca

Abstract

This study investigates isotope ratios of Pb at low concentrations (parts per billion; ppb) in tree rings and soils in the Northern Athabasca Oil Sands Region (NAOSR), western Canada, to evaluate if: (1) climate has an influence on tree-ring Pb assimilation; and (2) such low Pb content allows inferring the regional Pb depositional history.

The results of tree-ring Pb concentrations show interesting correlation with cumulated snow from November of the previous year to February ($\rho = 0.53$; $P < 0.01$; $n = 36$). Likewise, the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios inversely correlates with minimum temperature from April to September ($\rho = -0.67$; $P < 0.01$; $n = 40$) and precipitation from May to August ($\rho = -0.42$; $P < 0.01$; $n = 36$). Those correlations may reflect the influence of the winter snow cover and the importance of minimum temperature and precipitation in spring and summer on the bioavailability of Pb and its passive assimilation by trees in sub-arctic semi-humid climatic conditions. Our premise is that climatic factors may indirectly influence tree-ring Pb variations and we propose mechanisms making connections between minimum temperature and winter precipitation influence on tree growth. Winter conditions can influence the state of root systems during the following growth period, while spring and summer conditions likely control microbial processes and water availability, and may thus impact Pb assimilation by trees. Moreover, the isotopic results produced here suggest that the effects of climatic variations are superimposed on regional industrial Pb deposition between 1967 and 2009. Airborne emissions from the oil sands mining operations (tailing sands) are the most likely source of Pb to the organic soil horizons. From 1922 to 1973, tree-ring $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios likely also recorded an atmospheric Pb deposition characteristic of Western North American Aerosols.

Importantly, this study suggests that even at low Pb concentrations, tree-ring Pb isotopes are modulated by climatic conditions and potential input of regional and long-range transport of airborne Pb. These interpretations open the possibility of using Pb isotopes as an environmental tool for inferring the pollution history in remote regions, and improving our understanding of its natural cycle through the forest environment.

Keywords: Climate influence, Pb isotope ratios, Tree rings, Oil sands region

4.1.1 Introduction

The natural variations of ^{206}Pb , ^{207}Pb and ^{208}Pb in environmental materials are recognized to be minimally affected by physico-chemical and biological fractionation as a result of smelting and manufacturing processes (Komárek *et al.*, 2008; Sangster *et al.*, 2000). Those characteristics have led to an extensive use of Pb isotopes as an indicator of environmental changes in Pb cycling. The results of those studies provided general history of Pb cycling between atmosphere, hydrosphere, pedosphere and biosphere, which is now relatively well understood in the context of global pollution (Komárek *et al.*, 2008).

Environmental archives, such as tree rings, are a history of the Pb inventory of both the local area and more far travelled atmospheric sources that are commonly anthropogenic. Anthropogenic use of Pb such as alkyl-Pb production, industrial processing (e.g. coal combustion, waste incineration) and international trading results in anthropogenic Pb emissions whose isotopic composition is more reflective of an overall homogenisation of the natural variability of Pb-isotopic signatures found across the globe (Bollhöfer and Rosman, 2002). Such isotopically-homogenised Pb has been emitted to the atmosphere since the beginning of the industrial era (Pacyna and Pacyna, 2001), with subsequent transport and deposition in forests.

Over the last two decades Pb concentrations and isotope ratios have been documented in multiple conifer tree-ring chronologies, which has helped reconstruct anthropogenic perturbations of the natural Pb cycle (e.g. Doucet *et al.*, 2012; Mihaljevič *et al.*, 2008; Novak *et al.*, 2010; Savard *et al.*, 2006; Vanek *et al.*, 2011). Conifer tree-ring Pb isotopic studies have been used to investigate the environmental record for systems such as: point source emissions (e.g. mine smelters); urban areas (e.g. highway traffic); and diffuse pollution in peri-urban areas. These studies demonstrate the utility of conifer tree-ring Pb for investigating changes in the atmospheric and soil Pb chemistry.

Metal concentrations or isotopic ratios in a tree ring sequence can only be considered as an accurate chronological record if there has not been radial movement of the metal after tree ring formation. For some elements, particularly essential elements (e.g. P, K and S), it is clear that radial translocation does occur (Arp and Manasc, 1988; Meerts, 2002). A few studies have therefore questioned the use of tree-ring Pb as archival systems on this basis (e.g. Bindler *et al.*, 2004; Patrick and Farmer, 2006; Stille *et al.*, 2012; Watmough and Hutchinson, 2002). However, as a non-essential element for trees, Pb is considered to be mostly unaffected by translocation in many species, i.e. there is weak inter-ring Pb mobility, particularly in conifers (Cutter and Guyette, 1993). Conifer wood has a uniform anatomical structure that is principally composed of tracheids with only few short ray cells, which has also been inferred to limit the potential for radial translocation effect (Bégin *et al.*, 2010). Therefore, tree-ring Pb is generally considered to reflect changes in atmosphere and soil chemistry of the year of their formation (Amato, 1988).

Climatic conditions influence tree assimilation processes by controlling physiological functions such as stomatal closure (Hari and Mäkelä, 2009). When conditions are suitable for stomatal opening, the ascension of xylem sap occurs, which actively transports dissolved soil nutrients from the roots for metabolic assimilation into the leaves (Kolari *et al.*, 2009). At the same time, non-essential elements, such as Pb, can be passively incorporated and fixed into tree rings (Lepp, 1975; Watmough, 1997).

Therefore, given that 1) Pb fractionation through biogeochemical processes is practically negligible; 2) Pb is a non-essential passive element; and 3) Pb uptake and fixation in trees is substantially controlled by xylem sap ascension, then the climatic conditions that influence stomatal opening should also be at least a partial control over tree-ring Pb concentrations and isotopes. However, only a few tree-ring Pb isotope studies have linked their Pb signatures to climate conditions (Bindler *et al.*, 2004; Savard *et al.*, 2006). Poszwa *et al.* (2003) found that drought may indirectly and partly control Pb sources in soils by forcing roots to use deeper water sources, which results in Pb-uptake from horizons with different Pb concentrations and isotopic ratios. However, the relationship between the processes driving Pb uptake, climatic factors and tree growth are poorly described or understood.

Most studies of Pb isotopes in tree rings have been conducted in strongly contaminated sites with tree-ring concentrations at parts per million (ppm), which enables high resolution of tree-ring separation (between 2 and 5 years). However, there is substantial scope to use Pb isotopes as contamination indicators in localities with trees containing much lower Pb concentrations to give a temporal perspective. Consequently, there is a need to develop analytical protocols that enable tree-ring time series Pb isotope data at such low concentrations (ppb), without sacrificing analytical precision and accuracy.

Airborne emissions from the oil sands industry to the Northern Athabasca Oil Sands Region (NAOSR) are reported to have low metal content (Edgerton *et al.*, 2012; Guéguen *et al.*, 2011; Kelly *et al.*, 2010). The average Pb concentration in lichens was 2.45 ppm for distal and 2.92 ppm for proximal samples, with 1.12 ppm as the lowest value (Edgerton *et al.*, 2012; Graney *et al.*, 2012). This contrasts with lichens surrounding urban or mining centers where reported concentrations range from 150 to 1200 ppm (Spiro *et al.*, 2004). On the other hand, this region has never been documented with a temporal perspective of Pb deposition.

In light of the above, the objectives of this paper are: (1) to generate a 130 years long baseline chronology of Pb chemistry in the NAOSR; (2) to determine how Pb concentrations and isotopes of spruce tree rings may be related to climatic factors; and (3) to evaluate the possibility of using Pb concentrations and isotope ratios in spruce rings and soils as a retrospective monitoring tool in conditions of very low Pb concentration and depositional flux, such as in the NAOSR. Our approach combines the tree-ring chronological perspective of four white spruce trees with samples of soil profiles to document and interpret the long-term Pb concentrations and isotopic trends (1878-2009) obtained at high precision ppb level.

4.1.2 Material and methods

4.1.2.1 Field context

The NAOSR in Alberta hosts the largest oil sands deposits in the world. The first open pit-mining operations started in 1967, with a production of 45 000 barrels per day (bbl/d) (Suncor, 2013). In 2012, open mining and in-situ oil recovery projects produced 330 and 263 million barrels respectively (total of 1.62 million bbl/d), while 71,500 ha of forest have been disturbed principally by mining activities and tailing ponds expansion (Government of Alberta, 2013). Since 2002, the three largest producers (Syncrude Canada Ltd., Suncor Energy Inc. and Canadian Natural Resources Limited) have monitored their Pb emissions, with their estimated figures reported on the National Pollutant Release Inventory (NPRI; Environment Canada, 2013b). The lowest estimated emissions were in 2004 (219 kg released to the air), and the highest in 2010 (852 kg) with an average of 504 kg over the 2002-2011 period. In comparison to total Albertan Pb atmospheric emissions, oil sands emissions represent 13 and 21% for 2004 and 2010, respectively. For comparative purposes, the Horne Zn-Pb smelter in Rouyn-Noranda, Québec respectively emitted 45,747 and 70,088 kg for the same years (Environment Canada, 2013b). Therefore, oil sands emissions generally contain low Pb level.

The region is characterized by a subarctic semi-humid climate with a mean annual temperature of 0.7 °C and a mean relative humidity of ~67 %. The annual average precipitation is 489 mm, of which snowfall represents 29% (Environment Canada, 2013a; Ok *et al.*, 2007). The selected site is located in the Boreal Plains ecozone (Wiken *et al.*, 1996), which is generally characterized by two main environments: peatlands and upland forests, the latter being dominated by jack pine (*Pinus banksiana*) and trembling aspen (*Populus tremuloides*). Summer wildfires are common in the region making old-growth stands uncommon (Larsen, 1997). Fortunately, low-lying wetland areas host black (*Picea mariana*) and white spruce (*Picea glauca*) trees. These last two species are the only healthy old-growth stand trees suitable for constructing long temporal tree-ring series in the study area.

4.1.2.2 Sample collection and preparation

White spruce trees and associated soil samples (litter (L), fibric (F), humic (H), eluvial (Ae) and illuvial (Bf, Bm1 and Bm2) horizons) were sampled in September 2010 from an old-growth stand situated 44 km north/north-east of Fort McMurray in Alberta (Figure 29). The selected site is a semi-open white spruce stand with low competition, situated on a gentle slope (2 to 8°), with a relatively well drained brunisol (Soil Classification Working Group, 1998) developed on alluvial sands overlying glacio-lacustrine clays. The prevailing wind direction changes through the seasons and is influenced by local topography (Proemse *et al.*, 2012). However, Sandhu and Blower (1986) reported prevailing wind direction towards the east and south-east at the surface and at 1100 m height. The site is therefore located downwind from the main oil sands mining operations.

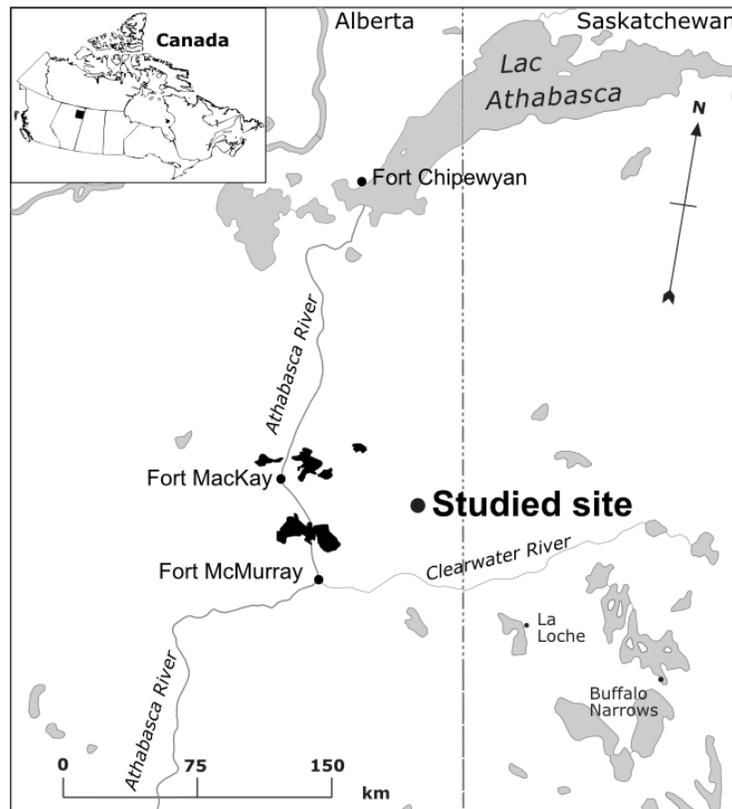


Figure 29 Location of the studied site relative to the main mining area (black area) in the Northern Athabasca Oil Sands Region (NAOSR)

Seventeen healthy, dominant or co-dominant white spruce trees (*Picea glauca* [Moench] Voss) were selected for the dendrochronological analysis (Table 12). For each tree, two cores from opposite radial directions were sampled at the standard height of 1.4 m with a Pressler probe to establish the tree-ring chronologies (mean age of 171 years). Each core was sanded until wood cells were visible. Tree rings were dated and measured with standard dendrochronological methods and a statistical analysis was performed to confirm dating with the COFECHA program at GSC-Québec (Holmes, 1983). Using the expressed population signal (EPS; Wigley *et al.*, 1984) and various species, previous dendrogeochemical studies have shown that 3 is the minimum number of trees required for representing site stand (Doucet *et al.*, 2012; Savard *et al.*, 2014; Savard *et al.*, 2009). Therefore, from the 17 trees, 4 specimens were selected and cut for sub-sampling at 1.5 m to collect cross sections for

dendrogeochemical analyses. The historical part of these old-growth dominant trees (*i.e.* the oldest portion of dendrogeochemical profiles) can serve as reference for natural conditions and allow to study contamination influence without using control sites located far away from the Pb source of atmospheric emissions (Savard *et al.*, 2014).

Table 12 Studied site description

	Studied site
Location	57°02' N, 110°45' W
No. of trees for dendrochronology/cambial age	17/136-182
No. of trees for dendrogeochemistry/cambial age	4/178-182

Preliminary analyses indicated that these trees had very low Pb concentrations (ppb). This meant that ~2.0 g of wood material were required for both isotopic and concentration analyses. However, 2.0 g of material from any individual tree would require several tree rings per sample, resulting in a coarse temporal resolution. Hence the analytical approach adopted was to pool equal weights (0.5 g) of the time-equivalent tree rings from all four trees for Pb concentration and isotope analysis, following the protocol proposed by Doucet *et al.* (2012). The temporal resolutions selected were 4 and 2 years for the 1878 to 1949 and 1950 to 2009 periods, respectively. This resolution was principally driven by the large amount of material needed (*i.e.* low Pb concentrations); and the need for the highest resolution in the period of oil sands exploitation starting in 1967 (Burrowes *et al.*, 2011). From each tree cross section four radial sections from opposite orientations were sub-sampled using a clean stainless-steel electric band saw. The sections took the radial distribution into account and ensured sufficient wood for analysis. The tree rings from each of the radial sections were manually separated with a stainless-steel blade that had been pre-cleaned with ethanol and rinsed with Milli-Q water. Finally, tree-ring sub-samples were stored in Milli-Q-rinsed containers. Considering the low Pb content in these wood samples the preparation procedure included steps aimed at minimising contamination. This included:

1) all tree ring separations were conducted under a laminar flow hood to avoid airborne dust particles containing Pb; 2) all tree rings were separated on a Teflon® board which was repeatedly cleaned with Milli-Q water, and then wiped with Kimwipes®; 3) all tree ring surfaces that had been in contact with the low-C steel saw blade were manually removed using pre-cleaned stainless-steel blades; and 4) as manipulation was not possible with using gloves, hands were thoroughly and repeatedly washed with water, rinsed with Milli-Q water, and then wiped with Kimwipes®.

4.1.2.3 Concentration and isotope analyses

The 2.0 g of composite tree-ring subsample was initially weighed and then dried at 60 °C overnight in the same sample container. After drying it was weighed again to estimate the moisture content and then transferred into porcelain crucibles for ashing using a step-wise heating procedure (from ambient temperature to 250 °C, 250 to 450 °C, and 450 °C, for 45 min, 80 min and 16 h, respectively). The ashed sample was then transferred using weighing paper to Teflon® PTFE beakers pre-cleaned with aqua regia and rinsed with Milli-Q water. Any residual ash was transferred to the beaker by rinsing the crucible with a small amount of Milli-Q water to ensure maximum recovery. Prior to the digestion, the rinse water was reduced by adding 1 ml of HNO₃ (TraceMetal™ Grade, Fisher Chemical) and then evaporated at 200 °C for 20 minutes. The digestion was carried out at 200 °C with the addition of 1 ml of HNO₃, 1 ml of HCl (TraceMetal™ Grade, Fisher Chemical) and 1 ml of HF (Optima™, Fisher Chemical) and evaporating to incipient dryness. The residue was taken up in 40 ml of 2.5% HNO₃ prior to analyze Pb concentrations using a Thermo X Series 2 quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS). Analyses were performed at the Ottawa laboratories of the Inorganic Geochemistry Research Laboratory (IGRL) of the Geological Survey of Canada (GSC).

Certified reference materials NIST SRM 1575a (pine needles), BCR-CRM 482 (lichen), and AGBS (black spruce trunk wood) which is an in-house control, were included in each sample batch for quality control. The average measured Pb concentrations for SRM 1575a was 164.0 ± 16.0 ppb ($n = 7$), as compared to the

certified value of 167.0 ± 15.0 ppb (National Institute of Standards and Technology, 2004). Therefore, the accuracy and the precision of the measurements were 2 and 10%, respectively. For BCR 482 ($n = 8$) the measured Pb concentrations was 38.1 ± 1.2 ppm and the certified value is 40.9 ± 1.4 ppm (Institute for Reference Materials and Measurements, 2007) giving an accuracy and precision of 7 and 3%, respectively. The average measured Pb concentrations for AGBS was 650.0 ± 40.0 ppb ($n = 26$). The relative standard deviation (RSD) calculated from tree-ring sample duplicates for Pb concentration was 8%.

The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios were measured by quadrupole ICP-MS on the same solution. As compared to the reported values, the accuracy and precision of the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ were 0.2 and 0.4% respectively for SRM 1575a (Sucharová *et al.*, 2011) and 0.03 and 0.1% respectively for BCR 482 (Cloquet *et al.*, 2006; De Muynck *et al.*, 2008). The average of $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ measurements was 1.103 ± 0.002 for the AGBS in-house control. Calibration and corrections for mass bias were made by the standard sample bracketing technique using the NIST SRM 981 Common Pb Isotopic Standard every 5 samples. The relative standard deviation (RSD) calculated from tree-ring sample duplicates for $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotope ratios was ~1.2%.

The soil samples were initially air dried. A 0.5 g aliquot of soil was then subjected to a partial leaching procedure. This procedure involves adding 20 ml of 1.0 M ammonium acetate (adjusted and buffered to pH 5 with acetic acid) to the sample (termed AA5 leach; for details of the procedure see Hall, 1996). The AA5 partial leach is a relatively gentle leach that aims to extract only the adsorbed Pb component, which is the Pb most likely bioavailable to trees. Pb concentrations and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios of the AA5 leach were measured as above, by quadrupole ICP-MS at the Ottawa IGRL laboratories. The pH of each soil layer was measured using the Canadian Ministry of Agriculture ultra-pure water method (Sheldrick, 1984).

4.1.2.4 Statistical approach

To identify meaningful trends and variations, the Mann Kendall trend tests and Buishand test (homogeneity) were applied on Pb concentration and isotope series using XLSTAT-Time statistical analysis software. In order to evaluate the influence of climatic conditions on tree-ring Pb, we have used the Adjusted and Homogenized Canadian Climate Data (AHCCD) from the Fort McMurray weather station (available at <http://ec.gc.ca/dccha-ahccd>). This station was established at the Clearwater and Athabasca River confluence between 1908 and 1944. In 1945, it was moved to the Fort McMurray airport, where it remains. The record of total precipitation and temperature provides complete and continuous series from 1910 to 2009 and 1920 to 2007 for monthly temperature and total precipitation, respectively. To make the time periods of the tree ring data and the climatic data equivalent, the climatic data was averaged over the 4 and 2 year time periods of the tree-ring samples using a temporal window of July the previous year to the sample starting year, to September of the end year of the sample. For example, to generate climatic data equivalent to the 1930-1933 tree-ring sample, the monthly climatic data for the period July 1930 to September 1933 were averaged. From these monthly averaged data, Spearman's rank correlation coefficient (ρ) has been applied to evaluate the relationship between 4 climatic factors (total precipitations (P_{total}), monthly maximal, monthly minimum and monthly average temperatures (T_{max} ; T_{min} and T_{mean} , respectively)) with tree-ring Pb concentrations and isotopes. The statistical approach used here is equivalent to the widely used procedures adopted in dendroclimatology to reconstruct climate from tree-ring δD , $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ from 1 to 10 years resolution (Doucet *et al.*, 2012; McCarroll and Loader, 2004; Savard *et al.*, 2014). In addition, an attempt was made to identify any statistical relationship between tree growth, as estimated by the Basal Area Increment index average for the four trees used in this study (BAI; Visser, 1995), Pb concentrations and isotopes, and the above climatic factors using the Spearman's rank correlation using the R software package "dPIR" (Bunn, 2008).

4.1.3 Results

4.1.3.1 Tree-ring Pb concentrations and isotopic ratios

In the studied NAOSR site, Pb concentrations in tree rings show short-term variations with a range of 2.5 to 4.5 ppb between 1878 and 1921 (Figure 30a). Long-term changes appear from the beginning of the 1920s to 2009. The concentrations significantly increase from 1922 with a peak between 1968 and 1973 ($P < 0.001$; $n = 18$). Subsequently, they progressively decrease from 1974 to 2009 ($P < 0.001$; $n = 19$). The 1970-1971 tree-ring value is the highest (5.8 ppb) and the 2008-2009 one is the lowest (1.8 ppb) of the entire series. These results are the lowest tree-ring Pb concentrations reported in the literature for the purpose of a contamination survey (Table 13).

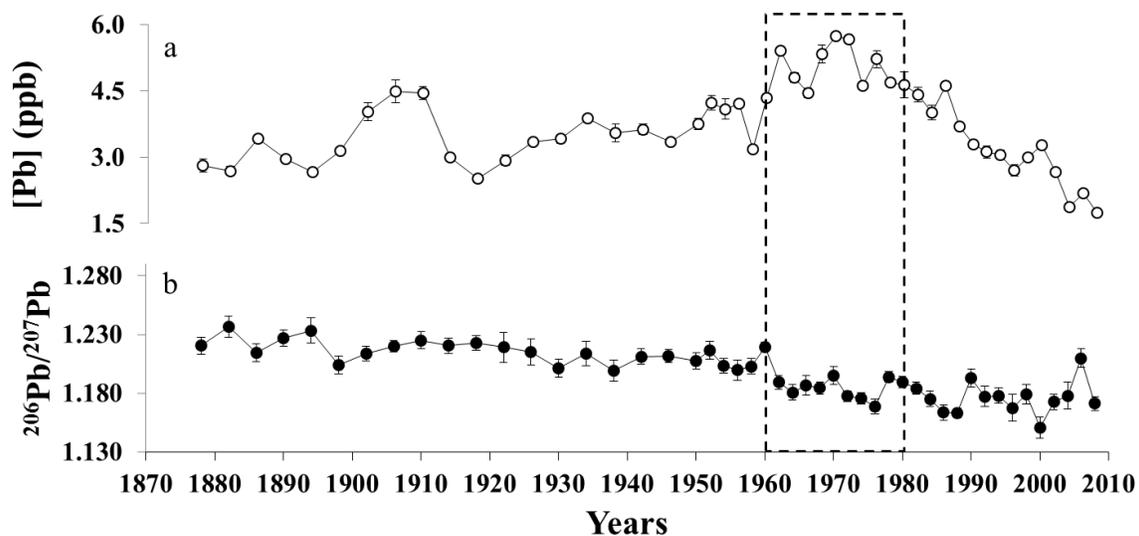


Figure 30 The Pb concentration (a) compared to isotopic ratios $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (b) in tree rings for the selected site. Error bars represent the standard deviation of triplicate analyses and the dash rectangle is the heartwood-sapwood transition zone.

Table 13 Tree-ring Pb concentrations in previous studies of Pb contamination

Concentration range (ppb)	Anthropogenic sources	Authors
1 600 – 8 000	Industrial and urban	Watmough <i>et al.</i> (1999)
13 – 63	Air particles from urban area	Tomassini <i>et al.</i> (2000)
500 – 900	Smelter	Savard <i>et al.</i> (2006)
5 000 – 60 000	Smelter and car-emission	Mihaljevic <i>et al.</i> (2008)
200 – 550	Coal plant	Novak <i>et al.</i> (2010)
100 – 1000	Smelter	Vanek <i>et al.</i> (2011)
10 – 150	Coal combustion and car-emission	Doucet <i>et al.</i> (2012)

There are no statistically significant correlations between Pb concentrations and isotope ratios when assessing the entire series. However, from 1922 to 1973, the Pb isotopic variations inversely echo the changes in Pb concentrations ($\rho = -0.61$; $P < 0.01$; $n = 19$). In contrast, after 1973 the concentrations decrease through to 2009 while the isotopic ratios remain unchanged ($P > 0.05$; $n = 18$) with values from 1.176 ± 0.005 to 1.171 ± 0.006 . Over the complete record the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio significantly decreases from 1878 to 2009, with the Buishand test revealing a breaking point in 1960 ($P < 0.001$; $n = 48$; Figure 30b). Most of the decrease is associated with a significant $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio decrease ($P < 0.001$; $n = 29$) from 1878 (1.220 ± 0.007) to 1971 (1.195 ± 0.008).

4.1.3.2 Soil Pb concentrations and isotopic ratios

In the uppermost organic-rich soil horizons (L, F, H), the adsorbed Pb concentrations vary from 380 to 1850 ppb (Figure 31a), and the pH changes from 7.2 to 4.9 (Figure 31c). The low tree-ring concentrations of the studied site likely reflect the relatively low concentrations of the labile soil fraction.

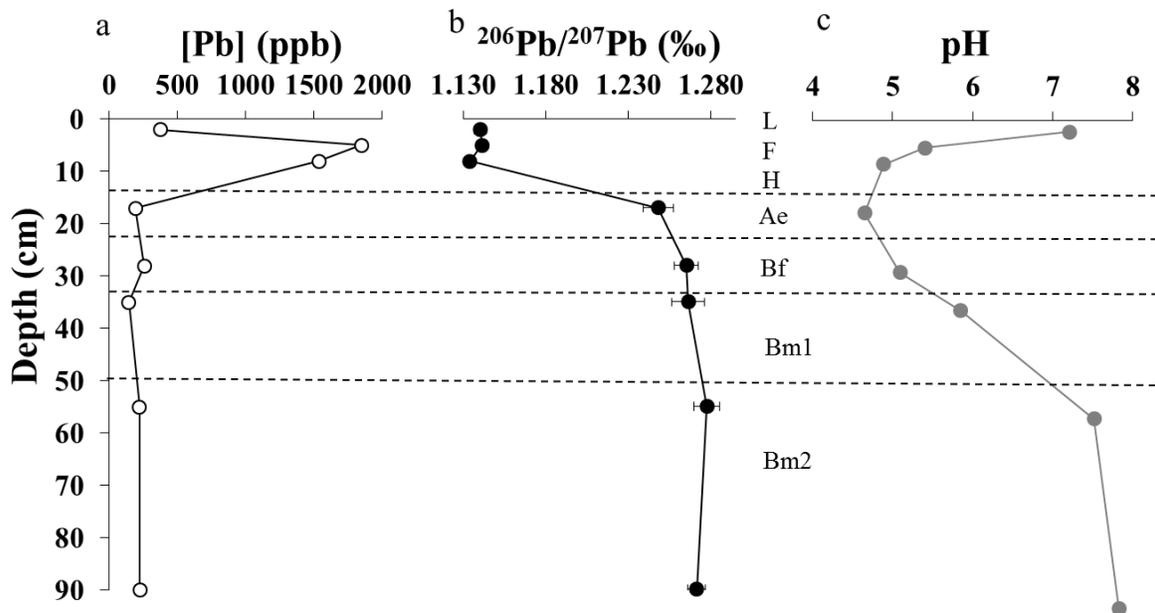


Figure 31 The Pb concentration (a) compared to the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios (b) and pH (c) in organic (L, F, H) and mineral horizons (Ae, Bf, Bm1, Bm2) for the studied site
Error bars represent the standard deviation of triplicates.

The average of $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios of the organic horizons (1.139) is well differentiated from the average value of the underlying mineral horizons (1.266; Figure 31b) that have an average adsorbed Pb concentrations of 210 ppb. Whilst mostly mineral, the Ae horizon has an isotopic ratio suggesting a small part of its Pb may have come from the overlying organic-rich horizons, presumably via minor illuvial transport.

4.1.3.3 Correlation of climatic factors with Pb characteristics and growth data

The long-term pattern of Pb concentration displays significant statistical correlations with certain climatic factors. The highest correlation was found with the compiled monthly averages of P_{total} for November to February (Table 14; Figure 32). No significant correlations were found between Pb concentration and T_{min} . The Pb isotopic ratio also presents significant correlations with climatic factors. The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio has an inverse correlation with T_{min} between April and September, and P_{total} from May to August. Moreover, the growth index presents positive correlations with T_{min} and P_{total} .

The correlation with T_{\min} is between April and September, while the correlation with P_{total} is between October of the previous year and February (Figure 32). In Figure 32, both BAI and Pb concentration correlations demonstrate that the winter months drive the correlations discussed in the text.

Table 14 Significant statistical correlations between Pb in tree rings, growth increment and climate factors

Climatic factors	[Pb]	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	BAI index
P_{total} ($n = 36$)	0.53 <i>(P_November to February)</i>	-0.42 <i>(May to August)</i>	0.66 <i>(P_October to February)</i>
T_{\min} ($n = 40$)	0.18* <i>(April to September)</i>	-0.67 <i>(April to September)</i>	0.59 <i>(April to September)</i>
BAI index ($n = 48$)	0.43	-0.64	-

non-significant at the 0.05 (*) level, other correlations are significant at 0.01 (corresponding periods)

$P_{\text{}}$ refers to months of the previous year with 4 and 2 years resolution

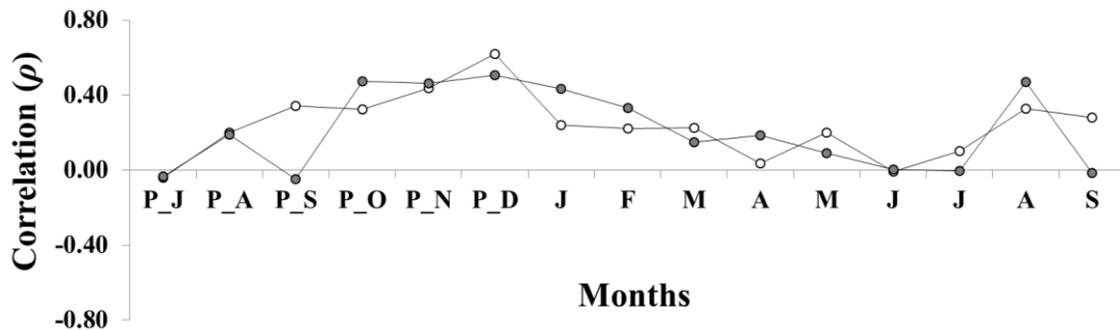


Figure 32 Example of the correlation evolution of P_{total} with Pb concentrations (open circles) and BAI index (grey circles) $P_{\text{}}$ refers to months of the previous year with a resolution of 4 and 2 years.

It was not possible to develop statistical models to reproduce tree-ring Pb concentration and isotope variations due to climatic conditions. This was due to the small number of tree-ring results that constrained the model calibration, resulting in a low coefficient of determination (r^2).

4.1.4 Discussion

4.1.4.1 Potential physiological influence on Pb variations?

The variability of non-essential elements in tree rings may be principally controlled by four processes or more likely, a combination of these: (1) atmospheric inputs to the organic horizons coming from natural and anthropogenic sources (Hou *et al.*, 2006; Savard *et al.*, 2006); (2) weathering of mineral horizons that releases ions which are subsequently passively incorporated by trees via the nutrient uptake mechanism; *i.e.* exudation of complexing organic acids via fine ectomycorrhizal hyphae associated to fine roots (Van Breemen *et al.*, 2000); (3) influence of climatic conditions such as drought (water limitation) resulting in a) stomatal closure reducing xylem sap circulation and therefore passive element assimilation; and b) uptake of elements from different soil pools due to root assimilation from deep mineral horizons (Bindler *et al.*, 2004; Novak *et al.*, 2010; Savard *et al.*, 2006); and (4) physiological effects; *e.g.* radial translocation (Watmough, 1997).

The last point would preclude interpreting the Pb trends in environmental terms. Three common patterns of translocation of elements have been identified: (1) element concentrations decrease from the pith towards the bark through the heartwood-sapwood boundary; (2) element concentrations increase outwards from the heartwood-sapwood boundary; and (3) element concentrations peak at the heartwood-sapwood boundary (Okada *et al.*, 1993). However, Pb has low solubility, which reduces translocation effects, and is generally considered as an element with low mobility within the xylem (Cutter and Guyette, 1993). In addition, Pb concentration and isotope trends of the white spruce trees studied here appear to be independent of the heartwood-sapwood transition zone defined between 1960 and 1980, and there is no geochemical

peak associated with a specific translocation pattern (Figure 30). The observed trends are therefore interpreted as unaffected by radial translocation effects. Consequently, it becomes relevant to evaluate the influence of environmental processes that may explain the tree-ring Pb variations for the studied site.

4.1.4.2 Mechanisms linking minimum temperature and winter precipitation to BAI

Minimum temperature: The statistical correlations indicate that climate exerted considerable impacts on the growth of these trees. Overall, the onset of annual tree growth is widely attributed to temperature in boreal forests (Rossi *et al.*, 2008; Tardif *et al.*, 2001; Turcotte *et al.*, 2009). Given that April-September covers the main summer season, the relationship between BAI and T_{\min} for April-September is consistent with a temperature control over tree growth (Figure 33). However, different ranges of threshold temperatures at which cell division starts have been reported: (1) Rossi *et al.* (2008) found a daily minimum temperature threshold ranging from 4 to 5°C for many conifers; (2) D'Orangeville *et al.* (2013) identified a threshold temperature \sim 0.6°C for mature balsam fir; and (3) Turcotte *et al.* (2009) reported a range from 3 to 8°C for black spruce trees. In the study area, minimum temperature in May varies from -2 to 6°C (Environment Canada, 2013a) and consequently May probably marks the onset of cambial activity. However, this cannot fully explain the statistical link starting in April. Unlike cambial cell formation, photosynthesis is less limited by low temperature in cold climates (Körner, 2003; Rossi *et al.*, 2008). In this sense, Jarvis and Linder (2000) suggested that tree growth is mainly influenced by temperature effects on photosynthesis rather than by cambial cell division. They reported a minimum air temperature as low as -1°C initiating photosynthesis of black spruce trees in southern Saskatchewan (BOREAS project), which experiences a climate similar to that of the site studied here. Similarly, white spruce trees from central Alberta were shown to have active photosynthetic functions in early April when minimum daily air temperature was \sim -10°C (Man and Lieffers, 1997). During the summer season, high temperatures can reduce photosynthetic activity by closing stomata. To limit this effect, boreal forest is adapted to the summer semi-humid conditions by diminishing its evapotranspiration

below 2 mm/day, which is associated with trees limiting their transpiration (Jarvis *et al.*, 1997). This supports the concept that the correlation between BAI index and T_{\min} is likely linked via the rate of photosynthesis during the growing season. It is hypothesised that the increase in T_{\min} (Figure 33) initiates white spruce photosynthesis in April (T_{\min} ~ 4°C), which subsequently promotes or sets the tree up for the onset of cambial activity in May when the temperature warms up. Summer growth is likely characterized by weak transpiration rate.

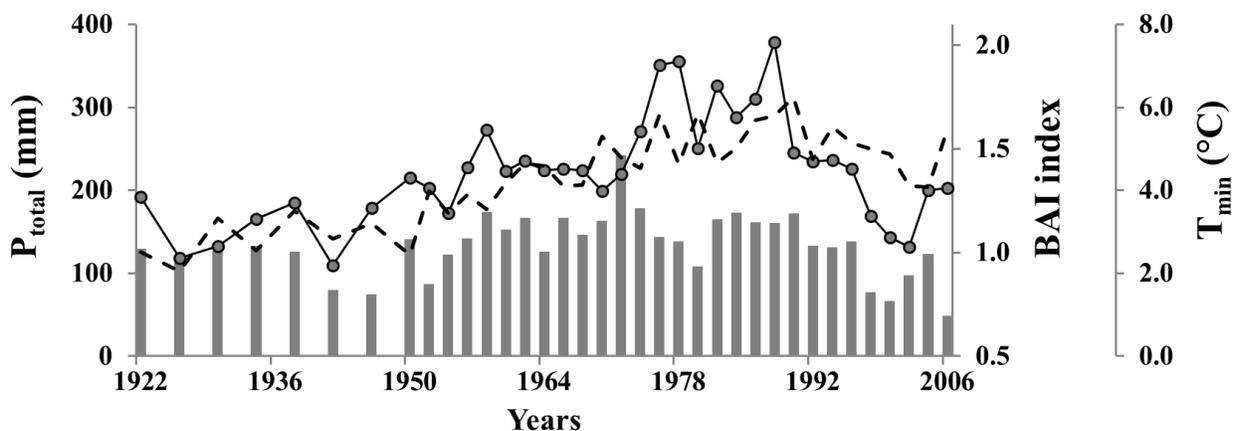


Figure 33 The BAI index (grey circles) compared to P_{total} (vertical bars) and T_{\min} (dash curve)

Winter precipitation: During winter, snow cover insulates the soil from freezing air, thereby playing a critical role in regulating the winter soil temperature regime (Edwards and Cresser, 1992; Groffman *et al.*, 2001). Consequently, a reduction in snow cover negatively correlates with the frequency of soil freezing, root mortality, microbial processes and nutrient loss (Campbell *et al.*, 2014; Decker *et al.*, 2003; Groffman *et al.*, 2011). The timing of the initial snow accumulation relative to severely cold air temperatures is also crucial (Brooks *et al.*, 2011; Lafrenière *et al.*, 2013). For example, before the development of insulating snow cover, substantial soil cooling may result from direct soil exposure to severe winter temperatures (Olsson *et al.*, 2003). In the study region, January is generally the coldest month ($T_{\text{mean}} = -20.1^{\circ}\text{C}$ with an average $T_{\min} = -25.5^{\circ}\text{C}$ between 1910 and 2010; Environment Canada, 2013a). Average cumulative snowfall between November and April reaches ~213 cm and persistent snow

cover exists from November to March, with maximum snow depth occurring sometime over the January to March interval. For the studied site, the most advantageous soil conditions for trees during winter are those that limit winter root damages, and are likely to include: (1) early snow cover, such as autumn establishment (late October to November), to help insulate soil from severe air temperatures occurring later on; and (2) thick snow accumulation over winter to minimize frost penetration. Under such snow conditions, the main assimilative root systems of white spruce, which are principally lateral and fine horizontally spreading roots in the first 20 cm of the ground surface (Strong and La Roi, 1983) would be less impacted by the coldest subarctic semi-humid winter conditions. In the mechanisms outlined above, the years where the assimilatory root-system is least impacted should lead to faster re-establishment of growth once winter gives way to the growing season. Conversely, when winter conditions are unfavourable and enhance fine-root mortality, growth is reduced in the following spring. The mechanism linking winter root survival to growth is not well understood, but seems to be related to the main nutrient flush that occurs during spring thaw; *i.e.* greater winter root survival means trees are better able to take advantage of the nutrient flush, and *vice versa* (*e.g.* Dumais *et al.*, 2002; Gaul *et al.*, 2008; Tierney *et al.*, 2001; Weih and Karlsson, 2002).

Overall, tree activity (reflected in BAI) in the subsequent growing season appears to be influenced by minimum temperature during spring and summer (April to September) and winter precipitation (October to February). Moreover, the BAI and Pb concentrations display a moderate relationship ($\rho = 0.43$; $P < 0.01$; $n = 48$) which suggests they are both influenced by winter precipitation. On the other hand, correlation between BAI and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios ($\rho = -0.64$; $P < 0.01$; $n = 48$) may inform on root sources for Pb in soil. Those relationships are dealt with in the next section.

4.1.4.3 Relationship between BAI, climatic factors and tree-ring Pb characteristics

During the tree activity period, precipitation and temperature influence opening-closing of the stomatal aperture, which controls gaseous exchange and transpiration for trees (Hari and Mäkelä, 2009). The transpiration process acts to pump xylem sap

upward, thereby enabling passive soil Pb assimilation through roots. For the studied site, Pb concentrations are correlated with fall/winter precipitation (November to February; Figure 34) as well as BAI. By influencing root state, snow cover influences the subsequent spring assimilation of nutrients (Weih and Karlsson, 2002) and non-essential elements such as Pb that are passively assimilated. Consequently, tree-ring Pb concentration variations may be influenced by the same process that partly controls BAI. In fact, tree metabolism (as reflected in BAI) controlled by climate conditions will influence Pb concentration variations in tree rings because Pb is an element that is passively assimilated. In the mechanistic relationship developed above (section 4.1.4.2), higher growth is related to greater winter survival of shallow fine tree roots that passively assimilate more Pb from the organic horizon at the beginning of spring. Lower growth is when these roots suffer greater mortality, at which time the tree cannot maximize nutrient assimilation, and probably has to rely on relatively deeper roots. Therefore, the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios relationship with BAI suggests that a relative high BAI (reflecting high growth) is associated with trees incorporating more organic-horizon Pb in comparison to that from the mineral horizon; and *vice versa*.

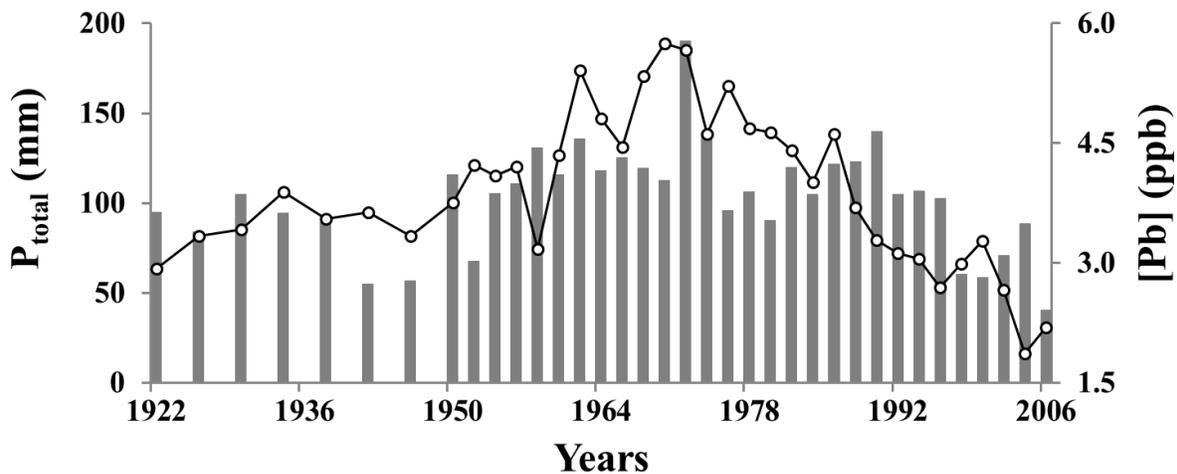


Figure 34 The Pb concentration (open circles) compared to P_{total} (vertical bars)

Tree-ring Pb isotopes also show significant inverse correlations with spring-summer T_{\min} (April to September) and P_{total} (May to August; Figure 35), and along with soil Pb isotopic ratios they likely provide information about the evolution of Pb sources. The increase in air temperature, and consequently soil temperature, may enhance microbial decomposition of soil organic matter that increases nutrient and metal remineralization (Conant *et al.*, 2011; Nie *et al.*, 2014). Subsequently, Pb mobility increases in organic soil horizons which promotes organic Pb isotope uptake by trees. For the studied site, from 1910 to 2009, April to September T_{\min} significantly increased ($P < 0.001$; $n = 40$), with a breaking point identified in 1960; before 1960 average T_{\min} is $\sim 3^{\circ}\text{C}$, whilst after 1960, $\sim 5^{\circ}\text{C}$. Thus the decrease in $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios observed through tree rings could be explained by enhanced microbial biodegradation of organic matter caused by increases in temperature after 1960. In this very low Pb context, Pb mobility could be negligible excepted maybe during Pb atmospheric deposition (see section 4.1.4.4).

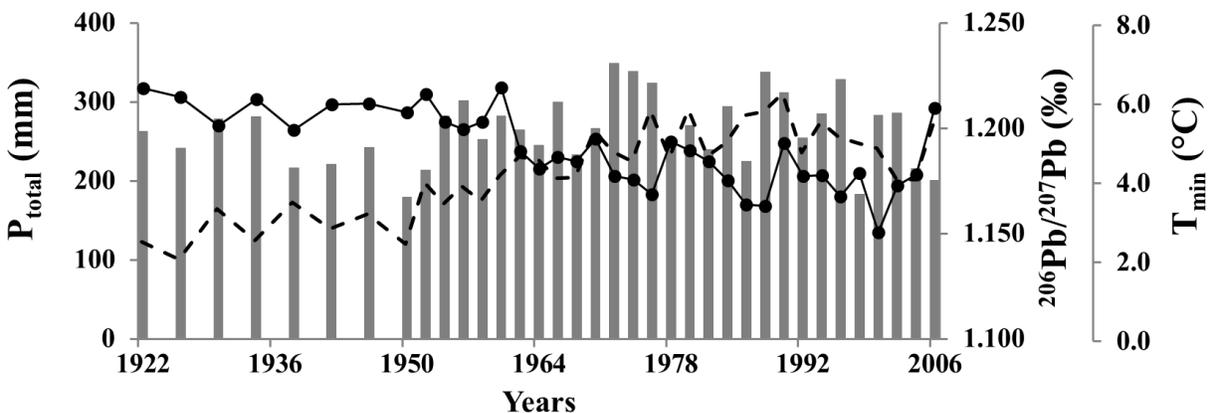


Figure 35 The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio (black circles) compared to P_{total} (vertical bars) and T_{\min} (dash curve)

The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio seems to respond inversely to May-August P_{total} variations (Figure 35), as an increase in P_{total} likely favours more microbial activities by keeping soil moisture contents during the summer. At short-term period, P_{total} may also influence the proportion of water that the tree sources from the organic and mineral soil horizons, which would result in tree-ring $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ variations. For example, when P_{total} is low,

trees likely have to assimilate water from deeper roots, leading to an isotopic ratio containing more mineralic horizon Pb and thus higher $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios. Poszwa *et al.* (2003) suggested a similar mechanism of tree behaviour during drought.

Overall, Pb concentrations and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio in tree rings of the studied site are interpreted to be partly controlled by the boreal semi-humid climatic conditions of the region. Significant statistical analyses indicate that fall/winter total precipitation and spring/summer minimum temperature are the main driving mechanisms.

4.1.4.4 Origin of the organic soil and tree-ring Pb isotopic ratios in the NAOSR site

Tree-ring $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios depict a mixing line between Pb types of the mineral and organic soil horizons (Figure 36). The oldest tree rings are closer to the isotopic composition of the mineral horizons, and the youngest tree rings are closest to the current isotopic composition of the organic horizons. The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios of the lower mineral soil horizons are assumed to reflect mineral weathering. The sharp distinction across the Ae horizon interface between organic and mineral soil Pb isotopic signatures suggests limited Pb mobility or exchange between the mineral and organic horizons (Figure 31). Thus it is difficult to see how the mineral horizons could have gained adsorbed Pb from any source other than mineral dissolution. On the other hand, the Pb isotopic ratios of the organic layers likely incorporate mixed signature from litter Pb (decomposing tree leaves and plant residues) and airborne Pb (e.g. potentially with an anthropogenic or natural component). The mixing line suggests that the tree-ring $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios were initially dominated by the mineral Pb and progressively changed to the organic Pb type through the years (Figure 36).

The Pb within the organic soil horizons can be potentially impacted by natural and/or anthropogenic airborne Pb. In the studied region, wildfires have been characterized as the main type of vegetation disturbance (mean fire interval of 96 years), due to its semi-humid climate (Larsen, 1997; Larsen and MacDonald, 1998). Consequently, dust produced by this event (Landis *et al.*, 2012), plus aeolian processes may have led to the deposition of natural atmospheric aerosols. Unfortunately, none of

these potential sources have had their Pb isotopic signatures characterised. On the other hand anthropogenic airborne Pb of both long-distance and regional origins is likely to have been deposited at the study site. Comparison of tree-ring and soil Pb variations with NAOSR and Western North American Aerosols (WNAA) Pb isotope emissions is reported in Figure 36. The NAOSR types include Pb from adsorbed phases of fine tailings and of the McMurray Formation oil sand sandstone (Savard *et al.*, 2012), tailings sand and particulates emitted by upgrader stacks (Graney *et al.*, 2012). The Pb isotopic ratio of fine tailings absorbed Pb is identical to that of the McMurray Formation. However, the tailings sand present different isotopic values, suggesting it is from a different reservoir origin (Graney *et al.*, 2012 are none-specific as to the origin of their samples). Canadian and United States gasoline, and Calgary, Davis, Berkeley and Pasadena urban air are used to represent the Western North American Aerosols Pb emissions (Bollhöfer and Rosman, 2002; Sangster *et al.*, 2000; Sturges and Barrie, 1987).

Recently, Wiklund *et al.* (2012) suggested that there is an anthropogenic Pb contribution related to the WNAA in lake sediment cores (from 1780 to 2010) extracted from the Peace-Athabasca Delta, ~200 km to the north of the main oil sands mining area and ~150 km from the studied site. As in our tree-ring series, these authors observed an increase in Pb concentrations at the beginning of the 1920s, a peak in 1970, and then a decline. They attributed this decline to the implementation of restrictive governmental regulations during the 1970-1980's (e.g. Canadian Environmental Protection Act; Davies, 1988) on emissions from coal-fired power plants, metal smelters and leaded gasoline. Our tree-ring concentration data is therefore compatible with the observations of Wiklund *et al.* (2012).

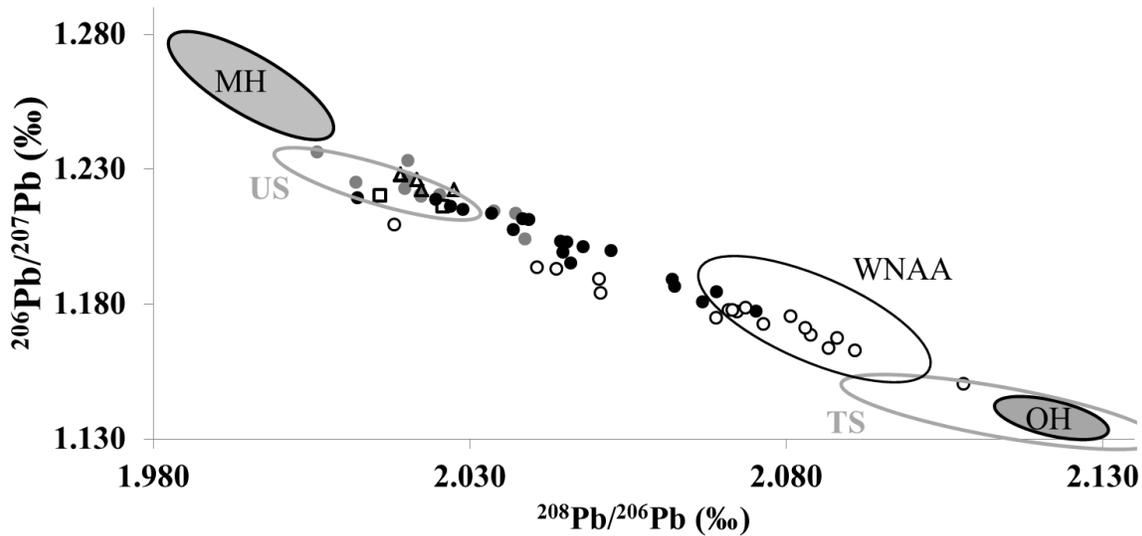


Figure 36 The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ as a function of $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ values for the studied site and literature data

Studied site data: tree-ring results between 1878 and 1921 (grey circles); 1922 and 1973 (black circles), and 1974 and 2009 (open circles); adsorbed phase in the organic and mineral soil horizons (OH and MH, respectively). Literature data from: adsorbed phase of fine tailings and McMurray Formation (open black triangles and open black squares, respectively; Savard *et al.*, 2012), ellipses depict ranges obtained for tailings sand (TS) and upgrader stacks (US; Graney *et al.*, 2012) of the NAOSR, and Western North American Aerosols (WNAA; Bollhöfer and Rosman, 2002; Sangster *et al.*, 2000; Sturges and Barrie, 1987).

In contrast to the Pb concentration, the WNAA Pb isotopic signature is incapable of explaining the Pb isotopic signature of the organic horizon. The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios of the soil organic horizons and tree rings contemporaneous with the oil sands operation period (1967-2009) are therefore compatible with Pb emissions from particulate matter of fine tailings (Figure 36). Furthermore, in most North American localities the impact of the regional WNAA Pb isotopic signature has declined with the discontinuation of leaded gasoline (Doucet *et al.*, 2012; Savard *et al.*, 2006), and hence it would be unlikely to be a source control over the current Pb isotopic signatures of the organic soils at this remote site. On the other hand, WNAA is probably a transient source of tree-ring Pb from 1922-1973, a time period that is mostly pre-mining, and over which

tree rings record a progressive change of $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios from a mineral-horizon to a signature that is compatible with the WNAA Pb isotopic signature. The Pb isotopic ratios suggests that the tailing sand from operations, via an airborne pathway, are the most likely source of Pb to the organic soil horizons since at least the discontinuation of leaded gasoline in the late 1970's and early 1980's. However, the decline of tree-ring Pb concentrations suggests the deposition to date must be in relatively smaller quantities in comparison to that of WNAA (Figure 30). Therefore, low backgrounds, such as our studied site, mean that even small inputs of Pb of different isotopic ratio can dramatically impact the overall isotopic ratio (the degree to which it impacts being proportional to the degree of isotopic ratio difference).

To summarize, we interpret the tree-ring Pb attributes from 1878 to 2009 as partly controlled by regional climatic conditions. Fall/winter precipitation may particularly influence Pb concentrations and spring/summer minimum temperature may influence $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios. Superimposed over the climate effect, tree-ring Pb concentrations and isotope ratios are likely influenced by the accumulation of WNAA Pb emissions and particulate matter of fine tailings from the NAOSR between 1922 and 2009.

4.1.5 Conclusion

The results of this investigation suggest that tree-ring Pb isotope ratios and concentrations at the ppb level may reflect the broad Pb history of anthropogenic deposition at the site of interest. Likewise, the results suggest that those Pb variations are partly controlled by the subarctic semi-humid climatic conditions. By pushing back the analytical limits of Pb in wood and using appropriate preparation protocols, this research opens the possibility of using tree-ring Pb at ppb concentrations as an environmental indicator. The Pb concentrations and isotopic ratios of tree rings and soils suggest: (1) significant correlations with total precipitation and minimum temperature; (2) Pb contribution from the oil sands operations to the site located at 44 km from the heart of these operations; (3) airborne deposition of the Western North American Aerosols Pb emissions; and (4) low amounts of anthropogenic Pb with highly

different isotopic ratios can impact the overall isotopic ratios of soil and tree rings. Once Pb isotopic differences between the organic and mineral soil horizons exist, the growth (reflected in BAI) mechanisms can impart a climatic signal to the Pb isotopic signatures.

In the past, Pb concentrations and isotope ratios were considered mostly as pollution indicators but this work shows that they can help understand the natural Pb biogeochemical cycle in forest. Further work should use long series in a model integrating anthropogenic deposition and climatic factors to help further understand processes behind Pb variations, discriminate their sources in forests and to quantify the different degrees to which climatic and source changes influence the tree-ring Pb isotope chronology.

Acknowledgements

We thank Dr Hubert Morin for his constructive comments and Joëlle Marion for her advices. This research was financially supported by the Environmental Geoscience Program of Natural Resources Canada through its Coal and Oil Resources Environmental Sustainability project (CORES). The production of this manuscript benefitted from a constructive pre-submission review by Dr Michel Parent.

References

- Amato, I., 1988. Tapping tree rings for the environmental tales they tell. *Analytical Chemistry*, 60(19): 1103 A-1107 A.
- Arp, P.A., 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.
- Bégin, C., Savard, M.M., Marion, J., Parent, M., 2010. Dendrogéochimie : étude des changements environnementaux reliés à la pollution. In: PUL (Ed.), *La dendroécologie: Principes, méthodes et applications*. Payette, S. Fillion, L., Québec, pp. 619-646.

- Bindler, R., Renberg, I., Klaminder, J., Emteryd, O., 2004. Tree rings as Pb pollution archives? A comparison of $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotope ratios in pine and other environmental media. *Science of the Total Environment*, 319(1-3): 173-183.
- Bollhöfer, A., Rosman, K.J.R., 2002. The temporal stability in lead isotopic signatures at selected sites in the Southern and Northern Hemispheres. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(8): 1375-1386.
- Brooks, P.D., Grogan, P., Templer, P.H., Groffman, P., Öquist, M.G., Schimel, J., 2011. Carbon and nitrogen cycling in snow-covered environments. *Geography Compass*, 5(9): 682-699.
- Bunn, A.G., 2008. A dendrochronology program library in R (dplR). *Dendrochronologia*, 26(2): 115-124.
- Burrowes, A., Teare, M., Marsh, R., Gigantelli, P., MacGillivray, J., Evans, C., Hein, F., Parks, K., Rokosh, D., Hurst, T., Ramos, S., 2011. Alberta's energy reserves 2010 and supply/demand outlook 2011–2020, Energy Resources Conservation Board publication.
- Campbell, J.L., Reinmann, A.B., Templer, P.H., 2014. Soil freezing effects on sources of nitrogen and carbon leached during snowmelt. *Soil Science Society of America Journal*, 78(1): 297-308.
- Cloquet, C., Carignan, J., Libourel, G., 2006. Isotopic composition of Zn and Pb atmospheric depositions in an urban/periurban area of northeastern France. *Environmental Science and Technology*, 40(21): 6594-6600.
- Conant, R.T., Ryan, M.G., Ågren, G.I., Birge, H.E., Davidson, E.A., Eliasson, P.E., Evans, S.E., Frey, S.D., Giardina, C.P., Hopkins, F.M., Hyvönen, R., Kirschbaum, M.U.F., Lavalley, J.M., Leifeld, J., Parton, W.J., Megan Steinweg, J., Wallenstein, M.D., Martin Wetterstedt, J.A., Bradford, M.A., 2011. Temperature and soil organic matter decomposition rates - synthesis of current knowledge and a way forward. *Global Change Biology*, 17(11): 3392-3404.

- Cutter, B.E., Guyette, R.P., 1993. Anatomical, chemical, and ecological factors affecting tree species choice in dendrochemistry studies. *Journal of Environmental Quality*, 22(3): 611-619.
- D'Orangeville, L., Côté, B., Houle, D., Morin, H., Duchesne, L., 2013. A three-year increase in soil temperature and atmospheric N deposition has minor effects on the xylogenesis of mature balsam fir. *Trees - Structure and Function*, 27(6): 1525-1536.
- Davies, J., 1988. CEPA - The Canadian Environmental Protection Act. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 38(9): 1111-1113.
- De Muynck, D., Cloquet, C., Vanhaecke, F., 2008. Development of a new method for Pb isotopic analysis of archaeological artefacts using single-collector ICP-dynamic reaction cell-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23(1): 62-71.
- Decker, K.L.M., Wang, D., Waite, C., Scherbatskoy, T., 2003. Snow removal and ambient air temperature effects on forest soil temperatures in Northern Vermont. *Soil Science Society of America Journal*, 67(4): 1234-1242.
- Doucet, A., Savard, M.M., Bégin, C., Marion, J., Smirnoff, A., Ouarda, T.B.M.J., 2012. Combining tree-ring metal concentrations and lead, carbon and oxygen isotopes to reconstruct peri-urban atmospheric pollution. *Tellus B*, 64.
- Dumais, D., Coursolle, C., Bigras, F.J., Margolis, H.A., 2002. Simulated root freezing in the nursery: Effects on the growth and physiology of containerized boreal conifer seedlings after outplanting. *Canadian Journal of Forest Research*, 32(4): 605-615.
- Edgerton, E.S., Fort, J.M., Baumann, K., Graney, J.R., Landis, M.S., Berryman, S., Krupa, S., 2012. Method for Extraction and Multielement Analysis of Hypogymnia physodes samples from the Athabasca Oil Sands Region, pp. 315-342.

- Edwards, A.C., Cresser, M.S., 1992. Freezing and Its Effect on Chemical and Biological Properties of Soil. In: Stewart, B.A. (Ed.), *Advances in Soil Science*. Advances in Soil Science. Springer New York, pp. 59-79.
- Environment Canada, 2013a. Adjusted and Homogenized Canadian Climate Data (AHCCD). <http://ec.gc.ca/dccha-ahccd/Default.asp?lang=En&n=B1F8423A-1>
- Environment Canada, 2013b. Pollution Data and Reports. <http://www.ec.gc.ca/inrp-npri/default.asp?lang=En&n=B85A1846-1>
- Gaul, D., Hertel, D., Leuschner, C., 2008. Effects of experimental soil frost on the fine-root system of mature Norway spruce. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 171(5): 690-698.
- Government of Alberta, 2013. Government of Alberta Oil Sands Information Portal. <http://osip.alberta.ca/map/>
- Graney, J.R., Landis, M.S., Krupa, S., 2012. Coupling Lead Isotopes and Element Concentrations in Epiphytic Lichens to Track Sources of Air Emissions in the Athabasca Oil Sands Region, pp. 343-372.
- Groffman, P.M., Driscoll, C.T., Fahey, T.J., Hardy, J.P., Fitzhugh, R.D., Tierney, G.L., 2001. Colder soils in a warmer world: A snow manipulation study in a northern hardwood forest ecosystem. *Biogeochemistry*, 56(2): 135-150.
- Groffman, P.M., Hardy, J.P., Fashu-Kanu, S., Driscoll, C.T., Cleavitt, N.L., Fahey, T.J., Fisk, M.C., 2011. Snow depth, soil freezing and nitrogen cycling in a northern hardwood forest landscape. *Biogeochemistry*, 102(1): 223-238.
- Guéguen, C., Clarisse, O., Perroud, A., McDonald, A., 2011. Chemical speciation and partitioning of trace metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb) in the lower Athabasca river and its tributaries (Alberta, Canada). *Journal of Environmental Monitoring*, 13(10): 2865-2872.
- Hall, G.E.M., 1996. Phase selective leaches for use in exploration geochemistry. *Bulletin of the Geological Survey of Canada*(426): 169-200.

- Hari, P., Mäkelä, A., 2009. Processes. In: Beniston, M. (Ed.), *Boreal Forest and Climate Change*, Helsinki, pp. 143-280.
- Holmes, R.L., 1983. Computer assisted quality control in tree-ring dating and measurement. *Tree-ring bulletin*, 43: 69-78.
- Hou, X., Parent, M., Savard, M.M., Tassé, N., Bégin, C., Marion, J., 2006. Lead concentrations and isotope ratios in the exchangeable fraction: Tracing soil contamination near a copper smelter. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 6(2-3): 229-236.
- Institute for Reference Materials and Measurements, 2007. Certified reference material BCR[®] - 482. European commission
- Jarvis, P., Linder, S., 2000. Constraints to growth of boreal forests. *Nature*, 405(6789): 904-905.
- Jarvis, P.G., Massheder, J.M., Hale, S.E., Moncrieff, J.B., Rayment, M., Scott, S.L., 1997. Seasonal variation of carbon dioxide, water vapor, and energy exchanges of a boreal black spruce forest. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres*, 102(24): 28953-28966.
- Kelly, E.N., Schindler, D.W., Hodson, P.V., Short, J.W., Radmanovich, R., Nielsen, C.C., 2010. Oil sands development contributes elements toxic at low concentrations to the Athabasca River and its tributaries. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107(37): 16178-16183.
- Kolari, P., Bäck, J., Perämäki, M., Hari, P., 2009. Transpiration. In: Beniston, M. (Ed.), *Boreal Forest and Climate Change*, Helsinki, pp. 180-183.
- Komárek, M., Ettler, V., Chrastný, V., Mihaljevič, M., 2008. Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environment International*, 34(4): 562-577.
- Körner, C., 2003. Carbon limitation in trees. *Journal of Ecology*, 91(1): 4-17.

- Lafrenière, M.J., Laurin, E., Lamoureux, S.F., 2013. The impact of snow accumulation on the active layer thermal regime in high arctic soils. *Vadose Zone Journal*, 12(1).
- Landis, M.S., Pancras, J.P., Graney, J.R., Stevens, R.K., Percy, K.E., Krupa, S., 2012. Receptor Modeling of Epiphytic Lichens to Elucidate the Sources and Spatial Distribution of Inorganic Air Pollution in the Athabasca Oil Sands Region, pp. 427-467.
- Larsen, C.P.S., 1997. Spatial and temporal variations in boreal forest fire frequency in northern Alberta. *Journal of Biogeography*, 24(5): 663-673.
- Larsen, C.P.S., MacDonald, G.M., 1998. An 840-year record of fire and vegetation in a boreal white spruce forest. *Ecology*, 79(1): 106-118.
- Lepp, N.W., 1975. The potential of tree ring analysis for monitoring heavy metal pollution patterns. *Environmental Pollution*, 9(1): 49-61.
- Man, R., Lieffers, V.J., 1997. Seasonal variations of photosynthetic capacities of white spruce (*Picea glauca*) and jack pine (*Pinus banksiana*) saplings. *Canadian Journal of Botany*, 75(10): 1766-1771.
- McCarroll, D., Loader, N.J., 2004. Stable isotopes in tree rings. *Quaternary Science Reviews*, 23(7-8): 771-801.
- Meerts, P., 2002. Mineral nutrient concentrations in sapwood and heartwood: A literature review. *Annals of Forest Science*, 59(7): 713-722.
- Mihaljevič, M., Zuna, M., Ettlér, V., Chrástný, V., Šebek, O., Strnad, L., Kyncl, T., 2008. A comparison of tree rings and peat deposit geochemical archives in the vicinity of a lead smelter. *Water, Air, and Soil Pollution*, 188(1-4): 311-321.
- National Institute of Standards and Technology, 2004. Certification of NIST standard reference material 1575a pine needles and results of an international laboratory comparison.

- Nie, M., Pendall, E., Bell, C., Wallenstein, M.D., 2014. Soil aggregate size distribution mediates microbial climate change feedbacks. *Soil Biology and Biochemistry*, 68: 357-365.
- Novak, M., Mikova, J., Krachler, M., Kosler, J., Erbanova, L., Prechova, E., Jackova, I., 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.
- Ok, Y.S., Chang, S.X., Feng, Y.S., 2007. Sensitivity to Acidification of Forest Soils in Two Watersheds with Contrasting Hydrological Regimes in the Oil Sands Region of Alberta. *Pedosphere*, 17(6): 747-757.
- Okada, N., Katayama, Y., Nobuchi, T., Ishimaru, Y., Aoki, A., 1993. Trace elements in the stems of trees VI. Comparisons of radial distributions among hardwood stems. *Mokuzai Gakkaishi*, 39: 1119-1127.
- Olsson, P.Q., Sturm, M., Racine, C.H., Romanovsky, V., Liston, G.E., 2003. Five stages of the Alaskan Arctic cold season with ecosystem implications. *Arctic, Antarctic, and Alpine Research*, 35(1): 74-81.
- Pacyna, J.M., Pacyna, E.G., 2001. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews*, 9(4): 269-298.
- Patrick, G.J., Farmer, J.G., 2006. A stable lead isotopic investigation of the use of sycamore tree rings as a historical biomonitor of environmental lead contamination. *Science of the Total Environment*, 362(1-3): 278-291.
- Poszwa, A., Wickman, T., Dambrine, E., Ferry, B., Dupouey, J.L., Helle, G., Schleser, G., Breda, N., 2003. A retrospective isotopic study of spruce decline in the Vosges mountains (France). *Water, Air, and Soil Pollution: Focus*, 3(1): 201-222.

- Proemse, B.C., Mayer, B., Fenn, M.E., 2012. Tracing industrial sulfur contributions to atmospheric sulfate deposition in the Athabasca oil sands region, Alberta, Canada. *Applied Geochemistry*, 27(12): 2425-2434.
- Rossi, S., Deslauriers, A., Gričar, J., Seo, J.W., Rathgeber, C.B.K., Anfodillo, T., Morin, H., Levanic, T., Oven, P., Jalkanen, R., 2008. Critical temperatures for xylogenesis in conifers of cold climates. *Global Ecology and Biogeography*, 17(6): 696-707.
- Sandhu, H.S., Blower, L., 1986. Acid-forming emissions in Alberta, Canada. *Environmental Management*, 10(5): 689-695.
- Sangster, D.F., Outridge, P.M., Davis, W.J., 2000. Stable lead isotope characteristics of lead ore deposits of environmental significance. *Environmental Reviews*, 8(2): 115-147.
- Savard, M.M., Ahad, J.M.E., Gammon, P., Calderhead, A.I., Rivera, A., Martel, R., Klebek, M., Headley, J.V., Lefebvre, R., Welsh, B., Smirnoff, A., Pakdel, H., Benoit, N., Liao, S., Jautzy, J., Gagnon, C., Vaive, J., Girard, I., Peru, K., 2012. A local test study distinguishes natural from anthropogenic groundwater contaminants near an Athabasca oil sands mining operation. Open File 7195, Geological Survey of Canada.
- Savard, M.M., Bégin, C., Marion, J., 2014. Modelling carbon isotopes in spruce trees reproduces air quality changes due to oil sands operations. *Ecological Indicators*, 45(0): 1-8.
- Savard, M.M., Bégin, C., Marion, J., Aznar, J.C., Smirnoff, A., 2009. Chapter 9 Air Quality Changes in an Urban Region as Inferred from Tree-Ring Stable Isotopes, *Developments in Environmental Science*, pp. 229-245.
- Savard, M.M., Bégin, C., Parent, M., Marion, J., Smirnoff, 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.

- Sheldrick, B.H., 1984. Analytical Methods Manual. Land Resource Research Institute, Ontario, pp. 1/1-3.
- Soil Classification Working Group, 1998. The Canadian System of Soil Classification, 3rd ed. In: Agriculture and Agri-Food Canada (Editor), pp. 187.
- Spiro, B., Weiss, D.J., Purvis, O.W., Mikhailova, I., Williamson, B.J., Coles, B.J., Udachin, V., 2004. Lead isotopes in lichen transplants around a Cu smelter in Russia determined by MC-ICP-MS reveal transient records of multiple sources. *Environmental Science and Technology*, 38(24): 6522-6528.
- Stille, P., Schmitt, A.D., Labolle, F., Pierret, M.C., Gangloff, S., Cobert, F., Lucot, E., Guéguen, F., Brioschi, L., Steinmann, M., Chabaux, F., 2012. The suitability of annual tree growth rings as environmental archives: Evidence from Sr, Nd, Pb and Ca isotopes in spruce growth rings from the Strengbach watershed. *Comptes Rendus - Geoscience*, 344(5): 297-311.
- Strong, W.L., La Roi, G.H., 1983. Root-system morphology of common boreal forest trees in Alberta, Canada. *Canadian Journal of Forest Research*, 13(6): 1164-1173.
- Sturges, W.T., 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.
- Sucharová, J., Suchara, I., Reimann, C., Boyd, R., Filzmoser, P., Englmaier, P., 2011. Spatial distribution of lead and lead isotopes in soil B-horizon, forest-floor humus, grass (*Avenella flexuosa*) and spruce (*Picea abies*) needles across the Czech Republic. *Applied Geochemistry*, 26(7): 1205-1214.
- Suncor, 2013. The Oil Sands Story (1960s, 1970s & 1980s)
- Tardif, J., Flannigan, M., Bergeron, Y., 2001. An analysis of the daily radial activity of 7 boreal tree species, northwestern Quebec. *Environmental Monitoring and Assessment*, 67(1-2): 141-160.

- Tierney, G.L., Fahey, T.J., Groffman, P.M., Hardy, J.P., Fitzhugh, R.D., Driscoll, C.T., 2001. Soil freezing alters fine root dynamics in a northern hardwood forest. *Biogeochemistry*, 56(2): 175-190.
- Tommasini, S., Davies, G.R., Elliott, T., 2000. Lead isotope composition of tree rings as bio-geochemical tracers of heavy metal pollution: A reconnaissance study from Firenze, Italy. *Applied Geochemistry*, 15(7): 891-900.
- Turcotte, A., Morin, H., Krause, C., Deslauriers, A., Thibeault-Martel, M., 2009. The timing of spring rehydration and its relation with the onset of wood formation in black spruce. *Agricultural and Forest Meteorology*, 149(9): 1403-1409.
- Van Breemen, N., Finlay, R., Lundström, U., Jongmans, A.G., Giesler, R., Olsson, M., 2000. Mycorrhizal weathering: A true case of mineral plant nutrition? *Biogeochemistry*, 49(1): 53-67.
- Vanek, A., Chrastný, V., Teper, L., Cabala, J., Penížek, V., Komárek, M., 2011. Distribution of thallium and accompanying metals in tree rings of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) from a smelter-affected area. *Journal of Geochemical Exploration*, 108(1): 73-80.
- Visser, H., 1995. Note on the Relation Between Ring Widths and Basal Area Increments. *Forest Science*, 41(2): 297-304.
- Watmough, S.A., 1997. An evaluation of the use of dendrochemical analyses in environmental monitoring. *Environmental Reviews*, 5(3-4): 181-201.
- Watmough, S.A., Hughes, R.J., Hutchinson, T.C., 1999. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios in tree rings as monitors of environmental change. *Environmental Science and Technology*, 33(5): 670-673.
- Watmough, S.A., Hutchinson, T.C., 2002. Historical changes in lead concentrations in tree-rings of sycamore, oak and Scots pine in north-west England. *Science of the Total Environment*, 293(1-3): 85-96.

- Weih, M., Karlsson, P.S., 2002. Low winter soil temperature affects summertime nutrient uptake capacity and growth rate of mountain birch seedlings in the subarctic, Swedish Lapland. *Arctic, Antarctic, and Alpine Research*, 34(4): 434-439.
- Wigley, T.M.L., Briffa, K.R., Jones, P.D., 1984. On the average value of correlated time series, with applications in dendroclimatology and hydrometeorology. *Journal of climate and applied meteorology*, 23(2): 201-213.
- Wiken, E., Gauthier, D., Marshall, I., Lawton, K., Hirvonen, H., 1996. A Perspective on Canada's Ecosystems - An Overview of the Terrestrial and Marine Ecozones, Canadian Council on Ecological Areas, Ottawa, pp. 95.
- Wiklund, J.A., Hall, R.I., Wolfe, B.B., Edwards, T.W.D., Farwell, A.J., Dixon, D.G., 2012. Has Alberta oil sands development increased far-field delivery of airborne contaminants to the Peace-Athabasca Delta? *Science of the Total Environment*, 433: 379-382.

4.2 Article II – Tree-ring sampling and treatment protocol to evaluate Zn isotopes in the Athabasca oil sands region

Auteurs :

Cet article a été écrit par Lauriane Dinis, Paul Gammon, Martine M. Savard, Christian Bégin, Isabelle Girard et Judy Vaive.

Résumé :

Au cours des 10 dernières années, l'utilisation des isotopes du Zn a permis de mettre en évidence certains processus biogéochimiques ayant lieu dans le sol, les plantes et entre le sol et les plantes, grâce au développement de l'ICP-MS-MC. En général, ces études ont été menées en laboratoire et observent des fractionnements isotopiques du Zn entre le sol/la solution nutritive, les racines, la tige et les feuilles. Mais qu'en est-il dans les cernes des arbres de la forêt boréale ? Sachant qu'il n'existe pas d'étude sur ce sujet, nous proposons, dans cet article, un protocole de préparation d'échantillons adéquat pour analyser le rapport isotopique du Zn dans les cernes de croissance d'épinettes blanches de deux sites. D'autre part, nous évaluerons si le rapport isotopique du Zn dans les cernes de croissance permet d'obtenir une perspective temporelle intéressante dans le contexte de la région d'extraction des sables bitumineux. Pour compléter cette étude, les concentrations ainsi que le rapport isotopique du Zn ont été analysés dans les horizons organiques sous-jacents.

Les résultats ont montré des tendances similaires des concentrations entre les deux sites. Elles présentent des profils plats dans le duramen suivi d'une diminution significative autour de 1982. En revanche, les rapports isotopiques présentent une diminution significative entre 1877 et 2008 pour les cernes des arbres du site 2. Le site 3 ne présente pas de tendance significative, hormis une diminution du rapport dans les derniers cernes proches de l'écorce. Les résultats de la phase labile des horizons organiques montrent des rapports isotopiques généralement enrichis en isotopes lourds par rapport aux cernes de croissance. Ces résultats ont été comparés avec la phase

labile des bassins de rétention, qui est la seule source dont le rapport $\delta^{66}\text{Zn}$ ait été caractérisé dans la région des sables bitumineux.

Nous avons conclu que nos résultats ne montrent pas d'évidences claires quant à d'éventuels apports atmosphériques de Zn provenant de la région d'extraction des sables bitumineux. L'effet combiné de la spéciation du Zn ainsi que l'assimilation par les racines peut être une hypothèse raisonnable pour expliquer les valeurs de rapports isotopiques du Zn dans les horizons organiques. En outre, pour interpréter les profils de concentration et de rapport isotopique du Zn dans les cernes, nous évoquons un processus physiologique comme hypothèse. Sachant qu'il existe peu de connaissances sur ce sujet, nous proposons de continuer les recherches dans cette direction pour confirmer cette hypothèse.

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 (Lauriane Dinis) avec l'aide de la Dre Savard, du Dr Bégin, du Dr Gammon, de Mme Marion, de Mme Girard et Mme Vaive. Le travail de laboratoire a été supervisé par Mme Girard. Mme Vaive a également analysé les concentrations de Zn des cernes de croissance et des sols. Toutes les étapes mentionnées se sont déroulées sous la supervision de la Dre Savard, du Dr Bégin et du Dr Gammon. Tous les coauteurs vont réviser et commenter l'article. Les corrections et commentaires majeurs ont été effectués par le Dr Gammon.

Journal :

L'article II sera proposé au journal *Biogeosciences* ou *Biogeochemistry*.

Tree-ring sampling and treatment protocol to evaluate Zn isotopes in the Athabasca oil sands region

Lauriane Dinis ^a, Paul Gammon ^c, Martine M. Savard ^b, Christian Bégin ^b, Isabelle Girard ^c and Judy Vaive ^c

^a *Institut national de la recherche scientifique-ETE, 490 rue de la Couronne, Québec G1K9A9, Canada*

^b *Geological Survey of Canada, Natural Resources Canada, 490 rue de la Couronne, Québec G1K 9A9, Canada*

^c *Geological Survey of Canada, Natural Resources Canada, 601 Booth street, Ottawa K1A 0E8, Canada*

Corresponding author:

Lauriane Dinis

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 4479

E-mail: lauriane.dinis@gmail.com

Abstract

Recent studies have shown that zinc (Zn) isotopes are a promising indicator to understand biogeochemical processes and trace sources in environmental geochemistry. In this study, the first in its kind, we investigate Zn isotopic ratios in tree rings and soils of two sites in the Northern Athabasca Oil Sands Region (NAOSR), western Canada. The aim is to evaluate whether Zn concentrations and isotopes of white spruce tree ring can be used as environmental indicators of Zn distribution in the NAOSR, along with soil Zn characteristics. For this purpose, we have developed appropriate protocol to analyze tree-ring $\delta^{66}\text{Zn}$ values by pooling year-equivalent tree rings of four individual trees. This protocol produces relevant tree-ring Zn concentrations ($r = 0.66$; $P < 0.05$; $n = 9$) and $\delta^{66}\text{Zn}$ *i.e.* there is no significant difference between the values obtained by analysis of the pooled sample and calculated from the individual trees.

For both sites, the results of tree-ring Zn concentrations show minimal variation in heartwood, with a subsequent significant decrease after 1979 and 1986 for sites 2 and 3, respectively. Likewise, for site 2, tree-ring $\delta^{66}\text{Zn}$ ratios vary between 0.71 ± 0.08 to 0.42 ± 0.07 ‰ with a significant decrease from 1877 to 2008. For site 3, $\delta^{66}\text{Zn}$ ratios range from 0.66 ± 0.02 to 0.47 ± 0.07 ‰ with the lowest value obtained for the outermost ring closest to the bark. However, this site does not display statistically significant long-term trend. The adsorbed Zn within the soil organic horizons are relatively enriched in heavy isotopes ($\delta^{66}\text{Zn}$ of 0.88 to 1.00 and 0.69 to 0.74 ‰ for sites 2 and 3, respectively) compared to tree rings. They are substantially heavier than the only $\delta^{66}\text{Zn}$ values obtained in the NAOSR for adsorbed Zn in tailing sands ($\delta^{66}\text{Zn} = 0.23 \pm 0.06$ ‰). We find no evidence of Zn deposition coming from the oil sand industry to our sites. The heavy organic horizon signature may be a product of Zn-organic complex formation moderated by pH and tree Zn uptake. Moreover, tree physiological processes, particularly radial translocation, may have impacted the tree-ring Zn concentration and isotopic characteristics by reabsorbing Zn from sapwood and relocating it to heartwood,

a mechanism that can provide protection against fungal and bacterial diseases. However, this mechanism has not received substantial research and further work is required before its influence on $\delta^{66}\text{Zn}$ values can be properly assessed.

Keywords: Zn isotope ratios, Tree rings, Translocation, Oil sands region

4.2.1 Introduction

Trees live at the interface between the atmosphere, hydrosphere and pedosphere, and are sensitive to multiple environmental conditions. During their formation, most trees in temperate climate produce one ring per year allowing an absolute dating of wood (Fritts, 1976). The root system is considered to be the main pathway for trees to incorporate bioavailable soil micronutrients such as Zn (Lepp, 1975). The adsorption of elements through roots and subsequent fixation in wood can be combined with the tree-ring chronology as a yearly record of the elements present in the local soils (Amato, 1988). Such records have proven to be powerful environmental archives (Watmough, 1997).

Boreal trees such as white spruce can be as old as 300 years in areas protected from fire, or even as 1,000 years above the Arctic Circle (Giddings, 1962). Thus, tree-ring chronologies provide temporal environmental data, such as climatic reconstruction (e.g. Flower and Smith, 2011; McCarroll and Loader, 2004; Porter *et al.*, 2014; St. George *et al.*, 2009; Tardif *et al.*, 2008) and atmospheric emission records (e.g. Bukata and Kyser, 2007; Doucet *et al.*, 2012; Savard *et al.*, 2009a; Savard *et al.*, 2004), which extend further back in time than shorter-term instrumental records. The use of tree rings as a temporal record of environmental elemental concentration fluctuations has been extended to metal stable isotopic systems. This is particularly true for Pb stable isotopes whose tree ring records have been demonstrated to be a sensitive fingerprint of Pb sources in a local area, and their changes through time (e.g. Mihaljevič *et al.*, 2011; Novak *et al.*, 2010; Saint-Laurent *et al.*, 2010; Savard *et al.*, 2006).

Industrial processes can significantly fractionate Zn isotopes, providing a basis for differentiating natural from anthropogenic Zn sources. The Zn isotopic ratio is thus an

indicator of environmental Zn contamination (Aranda *et al.*, 2012; Bigalke *et al.*, 2010; Cloquet *et al.*, 2006; Dolgoplova *et al.*, 2006; Mattielli *et al.*, 2009; Sivry *et al.*, 2008; Sonke *et al.*, 2008; Weiss *et al.*, 2007). For example, Mattielli *et al.* (2009) reported heavy isotope depletion in particles emitted from the main chimney of Pb-Zn refineries, suggesting Zn isotopes can undergo fractionation during Zn extraction process. Zinc isotopes have also been utilised to investigate natural processes in various biological (Büchl *et al.*, 2008; John *et al.*, 2007; Stenberg *et al.*, 2005; Van Heghe *et al.*, 2012) and geochemical systems (Fernandez and Borrok, 2009; Herzog *et al.*, 2009; Luck *et al.*, 2005; Paniello *et al.*, 2012; Pons *et al.*, 2013). For example, Zn isotopes have demonstrated that soil-plant systems yield the most extreme Zn fractionations yet found in the terrestrial realm (Cloquet *et al.*, 2008). The processes involved, such as assimilation through root cell membrane and transport from roots to leaves, have been identified as playing a key role in Zn cycling and fractionation (Arnold *et al.*, 2010; Aucour *et al.*, 2011; Moynier *et al.*, 2009; Smolders *et al.*, 2013; Tang *et al.*, 2012; Weiss *et al.*, 2005). Most Zn isotopic studies have been conducted under controlled conditions in laboratories. In contrast, Viers *et al.* (2007) analyzed $\delta^{66}\text{Zn}$ values in roots, shoots and leaves of tropical trees growing in natural field conditions. They reported important fractionations between plant organs, with heavy isotopes becoming increasingly depleted from roots, to shoots to leaves. They also observed variations in $\delta^{66}\text{Zn}$ values between different tree species.

The strategy for tree-ring $\delta^{66}\text{Zn}$ analysis follows Pb isotopic dendrogeochemical records in that it provides a chronological record of tree ring $\delta^{66}\text{Zn}$ variations through time. However, to the best of our knowledge Zn isotopes have not previously been measured in tree rings to produce a temporal $\delta^{66}\text{Zn}$ series, and therefore there is not a pre-existing body of knowledge or robust interpretive framework. This study starts the process of determining the utility of tree ring $\delta^{66}\text{Zn}$ dendrogeochemical records. For this purpose, pooling of trees will be evaluated here to develop an appropriate protocol to analyze tree-ring $\delta^{66}\text{Zn}$ values. For conifer species it is common in light stable isotopic ratio studies (e.g. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values) to utilise a strategy of pooling same-year rings

from several trees rather than using rings from one individual tree. Studies have demonstrated pooling to be a robust method for long-term series that both saves analytical time and delivers reliable isotopic results (Dorado Liñán *et al.*, 2011; Leavitt, 2010; McCarroll and Loader, 2004).

Some elements can be affected by radial translocation in tree; *i.e.* they have been demonstrated to move outwards and/or inwards (Watmough, 1997). This effect is related to physiological processes, heartwood formation and element mobility (Cutter and Guyette, 1993). For example, macronutrients such as P and K are widely mobile in trees. During heartwood formation, those elements are translocated from the heartwood to the sapwood rings (*e.g.* Arp and Manasc, 1988; Meerts, 2002). If an element undergoes radial translocation then the link between tree-ring concentration and the contemporaneous soil concentration is broken and that element cannot be used as a proxy measure for soil concentration. Zinc is a micronutrient for trees and could potentially be subjected to translocation (*e.g.* Houle *et al.*, 2008; Lukaszewski *et al.*, 1988; Vanek *et al.*, 2011). Consequently, this aspect will be evaluated for this study.

In the Northern Athabasca Oil Sands Region (NAOSR), airborne emissions from the oil sands industry are reported to have low metal contents (Edgerton *et al.*, 2012; Guéguen *et al.*, 2011; Kelly *et al.*, 2010). However, haul road dust (31.22 ppm), overburden (18.28 ppm), tailing sands (8.31 ppm), heavy hauler fleet emissions (5147 ppm) and upgrader stack emissions (25.70 ppm) contain Zn in various proportions (Landis *et al.*, 2012). Savard *et al.* (2012) also reported Zn concentration in fine tailings ranging from 0.70 to 4.95 and 19.10 to 49.70 ppm in adsorbed and absorbed phase, respectively. All of these sources have the potential to release mineral dust and/or aerosols to the environment. Natural dust generated by wild fires (159.91 ppm) and aeolian processes in general could also potentially contribute to the native Zn pool at a locality. At this stage, only one of those potential sources has been reported for its $\delta^{66}\text{Zn}$ values (adsorbed phase of fine tailings: $0.23 \pm 0.06\text{‰}$; Savard *et al.*, 2012). Consequently, this study starts the evaluation of Zn isotope ratio of white spruce tree rings as an environmental indicator of Zn distribution in the NAOSR.

4.2.2 Material and methods

4.2.2.1 Field characteristics and sample collection

The region is characterized by a sub-arctic semi-humid climate with a mean annual temperature of 0.7 °C and a mean relative humidity of ~67 %. The total annual precipitation is 489 mm (average for the 1920-2007 period) and 29% of which is snowfall (Environment Canada, 2013; Ok *et al.*, 2007).

The selected sites are located in the Boreal Plains ecozone (Wiken *et al.*, 1996), which is characterized by two main environments: muskeg peatlands and upland forests. The latter is dominated by jack pine (*Pinus banksiana*) and trembling aspen (*Populus tremuloides*) trees. Summer wildfires are common in the region making old-growth stands uncommon. Fortunately, low-lying wetland areas host black (*Picea mariana*) and white spruce (*Picea glauca*) trees. Such characteristics make them suitable for constructing long tree-ring series. Hence, white spruce trees were sampled in September 2009 and 2010, at 33 km south-east and 44 km north/north-east from the main mining area of the oil sands industry of Fort McMurray, Alberta (sites 2 and 3, respectively; Figure 37). Local soil horizons were also sampled (limnic (L), fibric (F), humic (H), eluvial (Ae) and illuvial (Bf, Bm1 and Bm2) horizons). Sandhu and Blower (1986) reported prevailing wind direction towards east and south-east at the surface and at 1100 m height, although there is variability across seasons associated with local topography (Proemse *et al.*, 2012). These sites are therefore located downwind from the main oil sands mining operations.

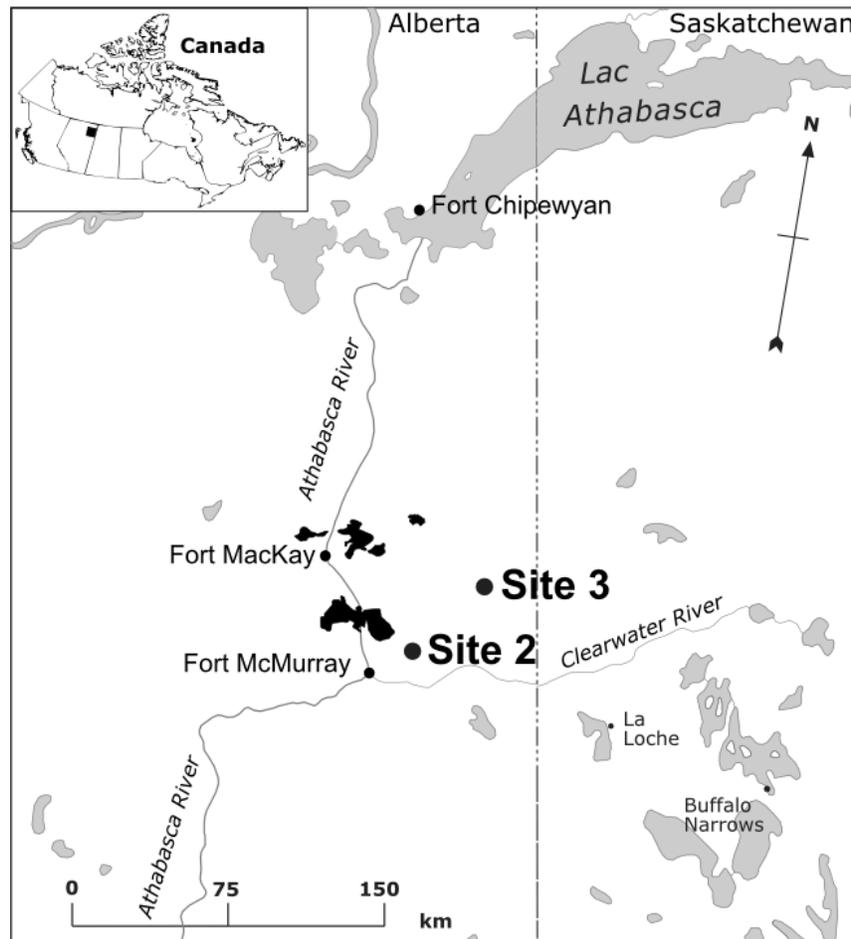


Figure 37 Location of the studied sites relative to the main mining area (black surfaces) in the Northern Athabasca Oil Sands Region (NAOSR)

Site 2 hosts an old semi-open white spruce stand with moss, and occupies a well-drained sandy fluvial terrace. The stand is developed on a brunisol (Soil Classification Working Group, 1998). Site 3 hosts a semi-open white spruce stand with low interspecific competition situated on a gleyed brunisol relatively well drained and developed on alluvial sands overlying glacio-lacustrine clays.

For each site, seventeen dominant and co-dominant white spruce trees (*Picea glauca* [Moench] Voss) were selected for dendrochronological analysis (Table 15). For each tree, two cores from opposite radial directions were sampled at the standard height of 1.4 m with a Pressler probe to establish the tree-ring chronologies (mean age of 166 and 171 years for sites 2 and 3, respectively). Each core was subsequently

sanded until wood cells were visible. Tree rings were dated and measured with standard dendrochronological methods and a statistical analysis was performed to confirm dating with the COFECHA program at GSC-Québec (Holmes, 1983). Among the 17 trees sampled at each site, 4 specimens were selected depending on health status (minimum age of 100 years, no abnormality and healthy appearance). They were cut for sub-sampling at 1.5 m height to collect cross section for dendrogeochemical analyses.

Table 15 Study sites description

	Site 2	Site 3
Location	56°49' N, 111°2'W	57°02' N, 110°45' W
No. of trees for dendrochronology/cambial age	17/144-178	17/136-182
No. of trees for dendrogeochemistry/cambial age	4/150-173	4/178-182

4.2.2.2 Sample preparation

A comparative test was performed on the trees from site 3 to evaluate the reliability of a method utilising pooling rather than sampling individual trees. Three time periods were chosen to test pooled samples versus the results for individual trees. These were 1906 to 1914, 1964 to 1968, and 1978 to 1982, which were sampled at 4-, 2-, and 2-years resolution, respectively (for a total comparative dataset of $n = 9$). The periods were chosen relative to the beginning of the oil sands extraction in 1967 (before, at the onset, and during the development periods; Burrowes *et al.*, 2011). For each of the four trees, 0.5 g of wood of the year-equivalent tree rings were combined into pooled samples for the three test periods. For the individual samples, 2 g were collected from the respective time periods from each tree. This amount of material was necessary to provide sufficient wood for analyses of elements other than the one reported in this paper (Dinis, 2014). Each tree stem cross section was cut into four equal-angle radial sections that encompassed the full suite of orientations. Radial

sections were sub-sampled using a clean stainless-steel electric band saw. The tree rings from each radial section were manually separated with a stainless-steel blade on a Teflon® cutting board. The blade and cutting board were pre-cleaned with ethanol and rinsed with Milli-Q water. Finally, tree-ring sub-samples were stored in Milli-Q-rinsed containers.

The pooling method was applied to the entire chronological series of the two selected sites, at 4- and 2-year resolutions for the 1877 to 1948 and 1949 to 2008 periods, respectively for site 2; and at 4- and 2-year resolutions for the 1878 to 1949 and 1950 to 2009 periods, respectively for site 3. Selecting these resolutions was based principally on the need for obtaining at the same time the highest resolution during the period of oil sands extraction, and the largest amount of material for analyses.

4.2.2.3 Zn concentration and isotope measurements

The 2.0 g of composite tree-ring subsample was initially weighed and then dried at 60 °C overnight in the same sample container. After drying it was weighed again to estimate the moisture content, and then transferred into porcelain crucibles for ashing using a step-wise heating procedure (from ambient temperature to 250 °C, 250 to 450 °C, and 450 °C, for 45 min, 80 min and 16 h, respectively). The ashed sample was then transferred using weighing paper to Teflon® PTFE beakers pre-cleaned with aqua regia and rinsed with Milli-Q water. Any residual ash was transferred to the beaker by rinsing the crucible with a small amount of Milli-Q water to ensure maximum recovery. Prior to the digestion, the rinse water was evaporated at 200°C for 20 minutes, after adding 1 ml of concentrated HNO₃ (TraceMetal™ Grade, Fisher Chemical). Ash digestion was at 200°C with the addition of 1 ml of HNO₃, 1 ml of HCl (both TraceMetal™ Grade, Fisher Chemical) and 1 ml of HF (Optima™, Fisher Chemical). Subsequently, the solution was evaporated to incipient dryness at 200°C. The residue was taken up in 40 ml of 2.5% HNO₃ after which two aliquots were taken for Zn concentration and isotopic ratio analyses.

The soil samples were initially air dried. A 0.5 g aliquot of each soil horizon was then subjected to a partial leach digestion. This procedure involves adding 20 ml of 1.0 M ammonium acetate (adjusted and buffered to pH 5 with acetic acid) to the sample (termed AA5 leach; for details of the procedure see Hall, 1996). The AA5 partial leach is a gentle leach that is designed to preferentially extract the adsorbed cation component. This fraction most likely represents the Zn bioavailable to trees. The pH of each soil layer was measured using the Canadian Ministry of Agriculture ultra-pure water method (Sheldrick, 1984). The Zn concentrations of the tree tings and the AA5 leach were measured using a Thermo X Series 2 quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS). All analyses were performed at the Ottawa laboratories of the Inorganic Geochemistry Research Laboratory (IGRL) of the Geological Survey of Canada (GSC).

For quality control, certified reference materials NIST SRM 1575a (pine needles), BCR-CRM 482 (lichen), and AGBS (black spruce trunk wood), which is an in-house control, were included in each sample batch (i.e. these samples followed the identical procedure to above). The average measured Zn concentrations for SRM 1575a was 37 ± 1 ppm ($n = 7$), as compared to the certified value of 38.00 ± 2.00 ppm (National Institute of Standards and Technology, 2004). Therefore, the accuracy and the precision of the measurements were 2 and 3%, respectively. For the BCR 482 ($n = 8$), the measured Zn concentration was 98.10 ± 2.70 ppm when the certified value is 100.60 ± 2.20 ppm (Institute for Reference Materials and Measurements, 2007), which yields an identical accuracy and precision of 2 and 3%, respectively. The average measured Zn concentrations for AGBS was 9.10 ± 0.20 ppm ($n = 27$).

To avoid sample matrix interferences and maximize Zn ionization (Albarède and Beard, 2004), the Zn isotopic analyses utilised the ion-exchange purification step as per Chapman *et al.* (2006). The resin type (AG MP-1; Bio-Rad Laboratories, CA, USA) used has been identified to randomly release organic components that could contaminate samples and develop non-spectral interferences during analyses (Shiel *et al.*, 2009). Therefore, all of the samples were treated post ion-exchange with a concentrated HNO_3

reflux in PFA[®] closed jars overnight to destroy any potential resin-derived organic components.

The isotope ratios from masses 62 to 68 were measured using a Nu Instruments[®] multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) with wet plasma at GSC-Ottawa. Each solution was diluted to 400 parts per billion (ppb) and spiked (internal standard) with 200 ppb of NIST 976 Cu in a total of 2 ml solution. The internal standard (NIST 976 Cu) was combined with the standard sample-standard bracketing (SSB) method using the NIST-SRM 683 reference standard to correct for instrumental mass bias (Mason *et al.*, 2004). The slope of the fractionation line between $\ln (^x\text{Zn}/^{64}\text{Zn})$ (where $x = 66$ or 68) and $\ln (^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})$ was used to correct the raw ratios of Zn (Figure 38). The slope and the correlation coefficient were also used to reject or accept the daily batch. There was no significant interference, but ^{62}Ni was monitored in order to correct ^{64}Zn for the ^{64}Ni isobaric interference on ^{64}Zn .

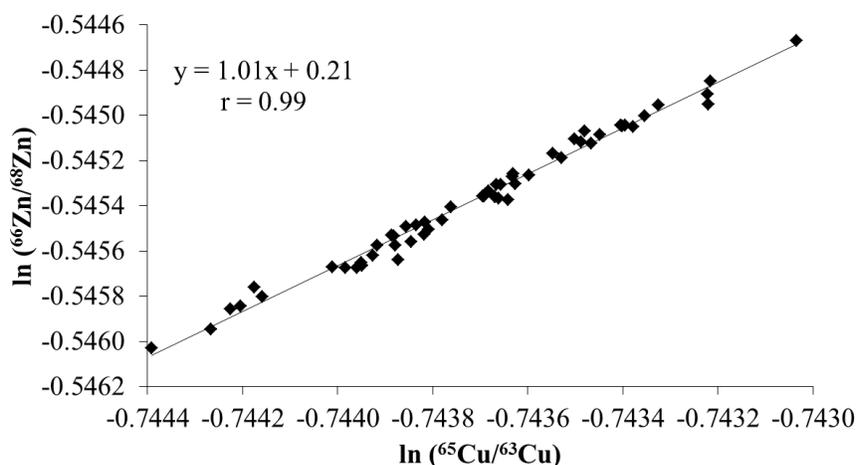


Figure 38 $\ln (^{66}\text{Zn}/^{68}\text{Zn})$ as a function of $\ln (^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})$ obtained from NIST-SRM 683 isotopic ratios doped with NIST 976 Cu

The Zn isotope ratios are expressed in conventional delta (δ) notation in ‰, relative to the NIST-SRM 683 reference and reported with the 2σ (2 S.D.) uncertainty corresponding to the analytical error. To check for mass dependency, $\delta^{66}\text{Zn}$ was plotted against $\delta^{68}\text{Zn}$ (Figure 39). For each run, the “Lyon-JMC” Zn standard, the IRMM 3702

and the BCR-CRM 482 have been included for quality control. Their $\delta^{66}\text{Zn}$ and $\delta^{68}\text{Zn}$ values are in accordance with what has been found in the literature (Table 16). Finally, the average of the tree-ring total procedural blanks was 3.1 ± 1.8 ng ($n = 10$). It was impossible to determine the blank $\delta^{66}\text{Zn}$ because of the very low concentration.

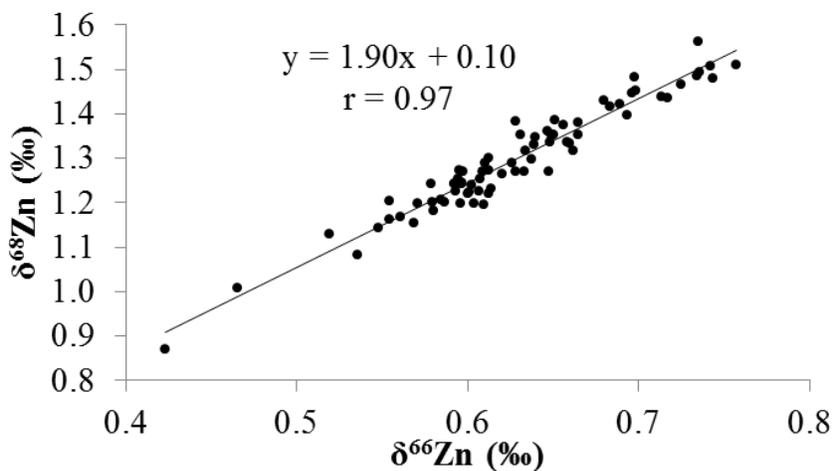


Figure 39 The $\delta^{68}\text{Zn}$ as a function of $\delta^{66}\text{Zn}$ values of all tree-ring samples investigated

Table 16 Summary of reference materials analyzed for Zn isotopic ratios*

Standards	n	$\delta^{66}\text{Zn}$ (‰)	$\delta^{68}\text{Zn}$ (‰)	Authors
BCR-CRM 482	17	- 0.05 ± 0.11	- 0.02 ± 0.17	Our study
	8	0.07 ± 0.03		(Viers <i>et al.</i> , 2007)
	3	- 0.07 ± 0.10	- 0.09 ± 0.18	(Cloquet <i>et al.</i> , 2006)
	6	0.02 ± 0.04		(Sonke <i>et al.</i> , 2008)
IRMM 3702	12	0.15 ± 0.05	0.32 ± 0.07	Our study
	5	0.22 ± 0.05		(Moeller <i>et al.</i> , 2012)
	4	0.25 ± 0.03		(Petit <i>et al.</i> , 2008)
	2	0.25 ± 0.16	0.52 ± 0.33	(Cloquet <i>et al.</i> , 2006)
	24	0.20 ± 0.07		(Borrok <i>et al.</i> , 2010)
Lyon-JMC	19	- 0.12 ± 0.04	- 0.24 ± 0.07	Our study
	4	- 0.07 ± 0.01	- 0.10 ± 0.01	(Tanimizu <i>et al.</i> , 2002)

* values ($\pm 2\sigma$) are reported to the NIST-SRM 683 solution
n = number of aliquot measurements

4.2.2.4 Statistical approach

For the pooling test, analysis of variances (ANOVA) was used to analyze the difference of average between pooling and individual series, and identify statistically significant variations for each series. The Mann Kendall trend test was applied on Zn concentration and isotope series of both sites to infer variation meaning using XLSTAT-Time statistical analysis software. Finally, the Pearson correlation (*r*) was used to evaluate Zn concentration and isotopic long-term relationships between the studied sites.

4.2.3 Results

4.2.3.1 Pooling tree rings or using samples from individual trees

Zinc concentrations from analysis of individual trees vary from 2.16 to 8.65 ppm. All trees, except one (open diamond), depict slightly decreasing concentrations with age (Figure 40). The other tree had its lowest concentrations in the 1906-1914 time period, and roughly equivalent and higher concentrations in the two later time periods. The highest concentration for an individual tree (grey triangles) varies between 5.99 to 8.65 ppm, while the lowest (grey squares) are between 2.16 and 3.07 ppm (Figure 40). The concentration differences between trees were statistically significant at the 5% level ($P < 0.001$).

The calculated average for the 4 individual trees (grey cross) stays the same over the 3 test periods (ranging from 4.56 to 5.48 ppm). The pooled samples values (black circles) ranging from 4.64 to 5.53 ppm compare well with the mean of the 4 individual trees values ($r = 0.66$; $P < 0.05$).

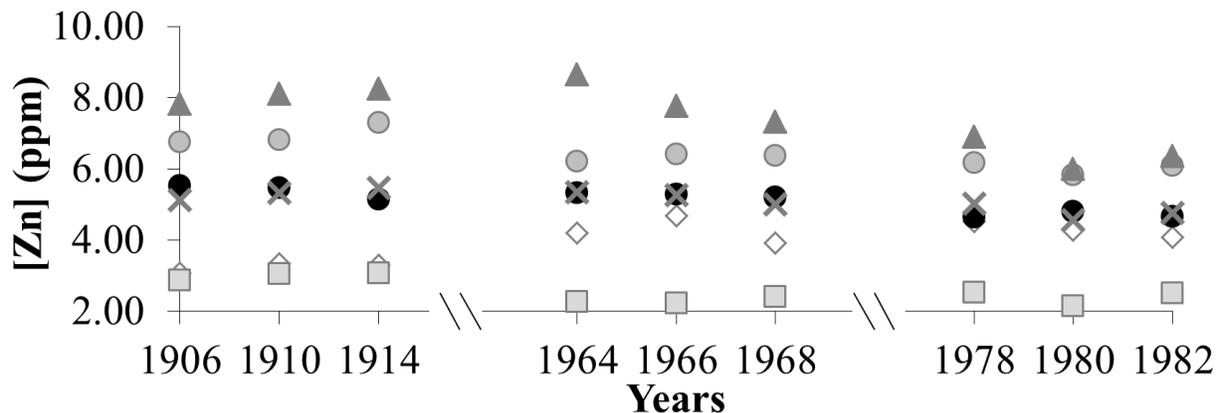


Figure 40 Tree-ring zinc concentration of pooled samples (black circles) compared to the concentrations obtained for the four individual trees (grey circles; grey triangles; open diamonds; grey squares) and their average concentration (grey cross) for the three test periods

For all trees, the $\delta^{66}\text{Zn}$ values vary from 0.51 ± 0.08 to $0.74 \pm 0.06\text{‰}$. The greatest individual variations are between 0.54 and 0.74‰ (grey circles and grey squares), while the lowest one from 0.51 to 0.65‰ (grey triangles). The $\delta^{66}\text{Zn}$ values for the 1906-1914 and 1964-1968 periods show greater variations than the 1978-1982 period. However, these differences are relatively small and the $\delta^{66}\text{Zn}$ values of the four individual tree-ring series over the three test periods are all within the analytical errors (Figure 41). Consequently there were no statistically significant differences found by ANOVA tests between trees or years of individual series.

The pooled samples display $\delta^{66}\text{Zn}$ values between 0.58 ± 0.04 and $0.66 \pm 0.05\text{‰}$, consistent with those of the individual samples. Using the $\delta^{66}\text{Zn}$ results of the individual trees and weighting for concentration differences between trees, the $\delta^{66}\text{Zn}$ value that the pooled sample should have can be calculated from the relative inputs from each tree (grey crosses; Figure 41). The weighted Zn isotopic value for the pooled samples displays values from 0.53 to 0.65‰. There is no significant difference between the values obtained by analysis of the pooled sample and calculated from the individual trees.

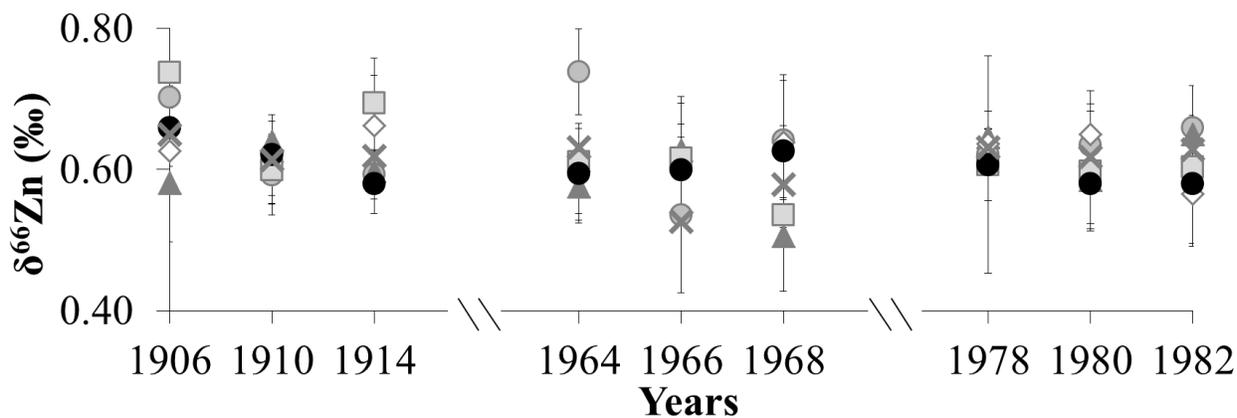


Figure 41 Tree-ring $\delta^{66}\text{Zn}$ values of pooled samples (black circles) compared with values obtained for the four individual trees (grey circles; grey triangles; open diamonds; grey squares), and their weighted $\delta^{66}\text{Zn}$ average (grey cross) for the three test periods. Error bars are mean $\pm 2\sigma$.

4.2.3.2 Tree-ring Zn concentrations and isotopic ratios

The tree-ring Zn concentrations of sites 2 and 3 show similar trends ($P < 0.0001$; $n = 48$; Figure 42a) with no variations in the heartwood portion of the stem and decreases after 1979 and 1986, respectively. Between the two sites, long-term tree-ring Zn concentration are significantly correlated ($r = 0.81$; $P < 0.01$; $n = 48$). Site 2 has the highest concentration with an average of 7.10 ppm before 1985, and 5.59 ppm after. It decreases gradually down to 3.95 ppm in 2005-2006. For site 3, the average Zn concentration before 1986 is 5.59 ppm and 4.42 ppm after, the concentration decreases to 3.79 ppm in 2004-2005. One aspect to consider is that the heartwood-sapwood transition zone has been defined visually between 1968 to 1976, and 1960 to 1980, for sites 2 and 3, respectively.

There is a significant long-term correlation between tree-ring Zn concentration and $\delta^{66}\text{Zn}$ for both site 2 ($r = 0.63$; $P < 0.01$; $n = 48$) and site 3 ($r = 0.28$; $P < 0.05$; $n = 48$). There is also a statistically significant correlation between the $\delta^{66}\text{Zn}$ series of the two sites ($r = 0.39$; $P < 0.01$; $n = 48$). Site 2 tree rings contain a statistically significant decrease of $\delta^{66}\text{Zn}$ values from 0.71 ± 0.08 in 1877 to 0.42 ± 0.07 ‰ in 2008 ($P < 0.0001$; Figure 42b). Tree-ring $\delta^{66}\text{Zn}$ values at site 3 do not display any statistically significant long-term trend. The $\delta^{66}\text{Zn}$ values have short-term variations ranging from 0.66 ± 0.02 to 0.47 ± 0.07 ‰, with the lowest value obtained for the ring closest to the bark. For both sites, the $\delta^{66}\text{Zn}$ exhibit short-term variations of ~ 0.2 and ~ 0.1 ‰ for sites 2 and 3, respectively. However, this Zn-isotopic variability is mostly within analytical error.

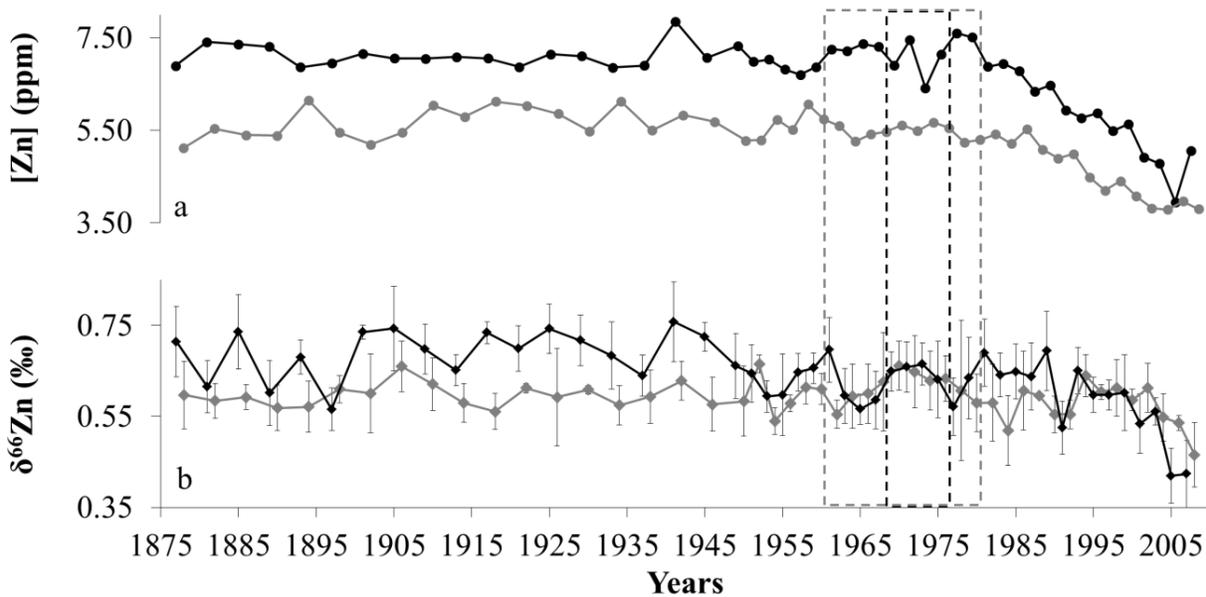


Figure 42 Tree-ring zinc concentrations and $\delta^{66}\text{Zn}$ ratios for (a) site 2 (black circles and diamonds, respectively) and (b) site 3 (grey circles and diamonds). Error bars are mean $\pm 2\sigma$. The dash black (site 2) and grey (site 3) rectangle indicates the heartwood-sapwood transition zone.

4.2.3.3 Soil Zn concentrations and isotopic ratios

For both sites, the Zn concentrations for most of the mineral horizons were below the detection limit and consequently were not analysed for the $\delta^{66}\text{Zn}$ ratio (Table 17). The surface organic horizons contained the highest concentrations (F and L for site 2 and 3, respectively). The organic horizons of site 2 have heavier $\delta^{66}\text{Zn}$ values (average 0.94‰) in comparison to site 3 (average 0.69‰). The pH profiles of the two sites are highly similar, with both having their lowest values in the Ae horizon (4.94 and 4.65 for sites 2 and 3, respectively), and highest in the least weathered mineral horizons, close to the parent material (8.50 and 7.83 for sites 2 and 3, respectively; Figure 43).

Table 17 Soil analyses for selected sites

	Site 2		Site 3		
Horizons (depth - cm)	F (3)	H (6)	L (2)	F (5)	H (8)
Zn (ppm)	10.2	3.4	15.3	2.5	1.2
$\delta^{66}\text{Zn} \pm 2\sigma$ (‰)	0.88 ± 0.20	1.00 ± 0.10	0.74 ± 0.06	0.63 ± 0.07	0.69 ± 0.10

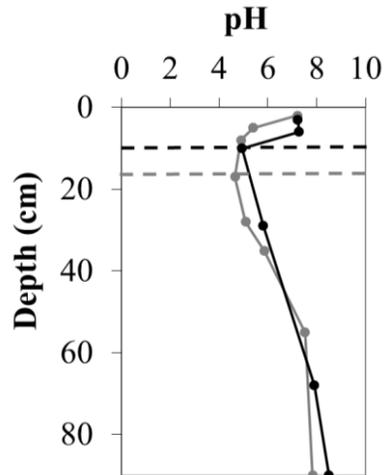


Figure 43 The pH profile for soil horizons of sites 2 (black circles) and 3 (grey circles)
 The horizontal dash line represents the limit between organic and mineral horizons for each site (black for site 2, grey for site 3).

4.2.4 Discussion

4.2.4.1 Validity of the pooling protocol

The results obtained with the pooling method adequately represent the concentration of the individual series trees because it correlates well with their arithmetic mean concentration of the three test periods. Considering that the $\delta^{66}\text{Zn}$ weighted mean values of the four individual trees and the one of the pooled samples are well within analytical error, the pooling method can also be considered as an adequate technique to produce reliable tree-ring Zn concentration and isotopic series. The pooling method is therefore validated as an effective protocol to treat tree-ring samples and produce Zn concentration and $\delta^{66}\text{Zn}$ series. Subsequently, the pooling protocol was used to analyze the Zn concentration and $\delta^{66}\text{Zn}$ values for the entire tree-ring series of sites 2 and 3.

4.2.4.2 Potential factors that may influence tree-ring Zn characteristics

The variability of metal concentrations and isotopes, such as Zn, between trees can be caused by various factors (Bégin *et al.*, 2010). Some of them are external; e.g. atmospheric inputs to the soil (Bigalke *et al.*, 2010); climate influences on physiological functions controlling element assimilation (Savard *et al.*, 2009b); and rate of weathering of mineral horizons that releases ions (Van Breemen *et al.*, 2000). Additional internal factors also influence metal characteristics in trees; e.g. physiological effects such as radial translocation (Watmough, 1997) or age effects (Arp and Manasc, 1988). Each tree has nutrient needs that are modulated by bioavailability in the local soil (Bégin *et al.*, 2010). Moreover, once taken up, Zn is brought to the various compartments of a tree through active (symplastic) and passive (apoplastic) transport in the xylem (Longnecker and Robson, 1993), which produces Zn isotopic fractionation with a general depletion of heavy isotopes from roots to leaves (Arnold *et al.*, 2010; Aucour *et al.*, 2011; Caldelas *et al.*, 2011; Jouvin *et al.*, 2012; Mattielli *et al.*, 2009; Smolders *et al.*, 2013; Tang *et al.*, 2012; Viers *et al.*, 2007; Weiss *et al.*, 2005). Since this study of Zn isotopes in tree rings and soils is the first of its kind and because we are just at the early

stage of the understanding of Zn behaviour in tree stem, we propose two different hypotheses to explain how external and internal factors could influence Zn characteristics at our sites.

4.2.4.3 External factors potentially influencing tree-ring Zn characteristics

Zinc deposition: In the NAOSR region, Watmough *et al.* (2014) have shown that a high level of base cation (Ca and Mg) deposition mostly exceeds acid deposition (S and N), which minimizes potential soil acidification within 20 km of the oil sands operations. Those depositions likely contain other elements such as Zn. The tailing ponds could potentially be one of the Zn sources in that region. To date, they are the only samples characterized for Zn isotopes and the measured values are $0.23 \pm 0.06\text{‰}$ for adsorbed phase of fine tailings (Savard *et al.*, 2012). There are many other potential Zn sources in the industrial operations of the NAOSR which have not yet been characterized for their Zn isotopic signatures: (1) fugitive dust from the operations; e.g. from construction roads made with overburden (soil and glacial till) and oil sand extraction; (2) bucket-wheel excavator (until 1992), heavy hauler trucks and shovels that use diesel fuel which can contain Zn; and (3) stack particles (Csavina *et al.*, 2012; Landis *et al.*, 2012). Natural sources, such as wildfires and aeolian dust have also not been characterized for this area. For studied sites, the tailing sand $\delta^{66}\text{Zn}$ values are much lighter than the values obtained for our organic soils and tree rings. Moreover, tree-ring Zn concentrations decrease around 1982, while the uppermost organic horizons show the highest concentrations of Zn bioavailable of soil profile. If there are Zn depositions to our studied sites, there are no clear evidences to demonstrate it, likely due to soil characteristics (e.g. high pH likely forming Zn-organic complex making Zn less bioavailable for trees) and/or roots uptake partly controlling Zn fractionation between soil and tree.

Soil processes: Zinc isotopes have demonstrated that soil-plant systems yield the most extreme Zn fractionations yet found in the terrestrial realm (Cloquet *et al.*, 2008). Adsorption of heavy isotopes on root cell walls and uptake of light isotopes by plants (Arnold *et al.*, 2010; Jouvin *et al.*, 2012; Weiss *et al.*, 2005) play an important role in Zn

fractionation between soil and tree. Moreover, the bioavailability of elements such as Zn in soil mostly depends on multiple chemical, physical, biological and climatic factors (e.g. pH, organic matter and oxy(hydr)oxide content, cation exchange capacity, microbial activity, and temperature; Balistreri *et al.*, 2008; Clemens, 2010; Kabata-Pendias, 2004; Pokrovsky *et al.*, 2005). A recent study of $\delta^{66}\text{Zn}$ isotopic ratios in soil provides a new tool to further define adsorption fractionation. Jouvin *et al.* (2009) observed enrichment in heavy isotopes of Zn-organic complex at $\text{pH} > 6$, with a corresponding depletion for the dissolved Zn^{2+} in soil pore water. Consequently, the soil $\delta^{66}\text{Zn}$ values of our studied sites suggest relatively heavy Zn-organic complex in organic horizons, which is in accordance to pH observations (Figure 43). The soil solution assimilated by roots should be relatively depleted in heavy isotopes, thus explaining tree-ring $\delta^{66}\text{Zn}$ values lighter than organic horizons.

4.2.4.4 Internal factor potentially influencing tree-ring Zn characteristics

In terms of its role in a tree, Zn is a key micronutrient for the functions of enzymes having catalytic properties such as dehydrogenases, proteinases, peptidases and phosphohydrolases (Kabata-Pendias, 2010; Pallardy, 2008). Several nutrients for trees, such as phosphorous (P), potassium (K), and sulfur (S) are known to be remobilized after their first assimilation. The Zn has been classified as having moderate radial mobility in xylems, and thus could potentially display a translocation profile (Cutter and Guyette, 1993). Three common concentration patterns reflecting the effects of translocation of elements have been defined: (1) a decrease from the pith towards the bark; (2) an increase outwards from the heartwood-sapwood boundary; and (3) a peak at the heartwood-sapwood boundary (Watmough, 1997). Several studies have reported or suggested Zn radial translocation for conifer species (Table 18) to occur through ray parenchyma cells in both directions (Lepp, 1975). However, no studies have suggested processes that could explain the observed patterns.

Table 18 Summary of studies reporting Zn radial translocation for different conifer species

Tree species	Radial trend	Authors
<i>Pinus silvestris</i> L.	←	Symeonides (1979)
<i>Abies balsamea</i> (L.) Mill.	↘	Robitaille (1981)
<i>Pinus silvestris</i> L.	↘	Lukaszewski <i>et al.</i> (1988)
<i>Pinus silvestris</i> L.	↘	Brackage <i>et al.</i> (1996)
<i>Picea mariana</i>	↘	Martin <i>et al.</i> (2003)
<i>Picea engelmannii</i>	↘	Witte <i>et al.</i> (2004)
<i>Abies balsamea</i> (L.) Mill.	↘	Houle <i>et al.</i> (2008)
<i>Taxodium distichum</i>	←	Galicki <i>et al.</i> (2008)
<i>Pinus silvestris</i> L.	↘	Vanek <i>et al.</i> (2011)

← : from pith to bark

↘ : from bark to pith

Here we suggest that during heartwood formation, phenolic extractives induce senescence of ray parenchyma cells. Phenols are produced by carbohydrate, starch and lipid degradation (Kampe and Magel, 2013; Taylor *et al.*, 2002). The extractives have three different properties for heartwood, which are: (1) bioprotectant (e.g. antifungal and antibacterial), (2) antioxidant, and (3) metal chelators (Schultz and Nicholas, 2002; Su *et al.*, 2012). Su *et al.* (2012) have demonstrated that phenolic groups in spruce wood have a greater affinity to metal ions, such as Zn, than carboxyl groups. Moreover, Zn also offers resistance to fungal and bacterial diseases (Kabata-Pendias, 2010). Consequently, tree-ring Zn concentration patterns observed in our study sites could potentially reflect adsorption and inward-directed radial translocation by phenolic groups, thereby protecting trees against fungal and bacterial diseases. However, radial translocation is overall a complex process involving several steps (e.g. adsorption, resorption, complex formation) which may generate positive and negative

fractionations. In this sense, the final uniform $\delta^{66}\text{Zn}$ profiles within the analytical errors at both sites may be compatible with the translocation model invoked above on the basis of the concentration trends. This hypothesis requires further dendrogeochemical Zn isotopic studies addressing the complexity of translocation.

4.2.5 Conclusion

In this study we investigated the possibility of using tree-ring Zn concentrations and the non-traditional Zn isotopic ratios of white spruce trees for environmental purposes. The results we have obtained using adapted protocols indicate that pooling samples is a robust method to represent tree-ring $\delta^{66}\text{Zn}$ of individual trees. Our results show no evidence for Zn atmospheric deposition from the oil sands operations to the two studied sites possibly due to soil and tree processes (*e.g.* fractionation caused by Zn speciation and root uptake). If there are Zn depositions, these processes likely alter the anthropogenic signal. On the other hand, Zn concentrations and long-term tree-ring $\delta^{66}\text{Zn}$ variations are likely affected by radial translocation from the outer to inner rings, during a physiological process protecting trees against fungal and bacterial diseases in their heartwood. However, the issue of translocation has not received substantial research and we strongly suggest further investigations in this complex topic.

Acknowledgements

This research was financially supported by the Environmental Geoscience Program of Natural Resources Canada through its Coal and Oil Resources Environmental Sustainability project (CORES). The production of this manuscript benefitted from a constructive pre-submission review by...

References

- Albarède, F., Beard, B., 2004. Analytical methods for non-traditional isotopes, pp. 113-152.
- Amato, I., 1988. Tapping tree rings for the environmental tales they tell. *Analytical Chemistry*, 60(19): 1103 A-1107 A.
- Aranda, S., Borrok, D.M., Wanty, R.B., Balistrieri, L.S., 2012. Zinc isotope investigation of surface and pore waters in a mountain watershed impacted by acid rock drainage. *Science of the Total Environment*, 420: 202-213.
- Arnold, T., Kirk, G.J.D., Wissuwa, M., Frei, M., Zhao, F.J., Mason, T.F.D., Weiss, D.J., 2010. Evidence for the mechanisms of zinc uptake by rice using isotope fractionation. *Plant, Cell and Environment*, 33(3): 370-381.
- Arp, P.A., 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.
- Aucour, A.M., Pichat, S., MacNair, M.R., Oger, P., 2011. Fractionation of stable zinc isotopes in the zinc hyperaccumulator *arabidopsis halleri* and nonaccumulator *arabidopsis petraea*. *Environmental Science and Technology*, 45(21): 9212-9217.
- Balistrieri, L.S., Borrok, D.M., Wanty, R.B., Ridley, W.I., 2008. Fractionation of Cu and Zn isotopes during adsorption onto amorphous Fe(III) oxyhydroxide: Experimental mixing of acid rock drainage and ambient river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(2): 311-328.
- Bégin, C., Savard, M., Marion, J., Parent, M., 2010. Dendrogéochimie : étude des changements environnementaux reliés à la pollution. In: Payette, S., Filion, L. (Eds.), *La dendroécologie - Principes, méthodes et applications*. Presses de l'Université Laval, Québec, pp. 619-646.

- Bigalke, M., Weyer, S., Kobza, J., Wilcke, W., 2010. Stable Cu and Zn isotope ratios as tracers of sources and transport of Cu and Zn in contaminated soil. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(23): 6801-6813.
- Borrok, D.M., Giere, R., Ren, M., Landa, E.R., 2010. Zinc isotopic composition of particulate matter generated during the combustion of coal and coal + tire-derived fuels. *Environ Sci Technol*, 44(23): 9219-24.
- Brackhage, C., Hagemeyer, J., Breckle, S.W., Greszta, J., 1996. Radial distribution patterns of Cd and Zn in stems of scots pine (*Pinus sylvestris* L.) trees analyzed 12 years after a contamination event. *Water, Air, and Soil Pollution*, 90(3-4): 417-428.
- Büchl, A., Hawkesworth, C.J., Vala, K.V., Brown, D.R., 2008. Re-partitioning of Cu and Zn isotopes by modified protein expression. *Geochemical Transactions*, 9(11).
- Bukata, A.R., 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.
- Burrowes, A., Teare, M., Marsh, R., Gigantelli, P., MacGillivray, J., Evans, C., Hein, F., Parks, K., Rokosh, D., Hurst, T., Ramos, S., 2011. Alberta's energy reserves 2010 and supply/demand outlook 2011–2020, Energy Resources Conservation Board publication.
- Caldelas, C., Dong, S., Araus, J.L., Jakob Weiss, D., 2011. Zinc isotopic fractionation in *Phragmites australis* in response to toxic levels of zinc. *Journal of Experimental Botany*, 62(6): 2169-2178.
- Chapman, J.B., Mason, T.F.D., Weiss, D.J., Coles, B.J., Wilkinson, J.J., 2006. Chemical separation and isotopic variations of Cu and Zn from five geological reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 30(1): 5-16.
- Clemens, S., 2010. Zn - a versatile player in plant cell biology, *Plant Cell Monographs*, pp. 281-298.

- Cloquet, C., Carignan, J., Lehmann, M.F., Vanhaecke, F., 2008. Variation in the isotopic composition of zinc in the natural environment and the use of zinc isotopes in biogeosciences: A review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390(2): 451-463.
- Cloquet, C., Carignan, J., Libourel, G., 2006. Isotopic composition of Zn and Pb atmospheric depositions in an urban/periurban area of northeastern France. *Environmental Science and Technology*, 40(21): 6594-6600.
- Csavina, J., Field, J., Taylor, M.P., Gao, S., Landázuri, A., Betterton, E.A., Sáez, A.E., 2012. A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations. *Science of the Total Environment*, 433: 58-73.
- Cutter, B.E., Guyette, R.P., 1993. Anatomical, chemical, and ecological factors affecting tree species choice in dendrochemistry studies. *Journal of Environmental Quality*, 22(3): 611-619.
- Dinis, L., 2014. Dendrogéochimie isotopique du plomb et du zinc dans le secteur est de la région pétrolifère du nord-est de l'Alberta, INRS ETE, Québec, 266 pp.
- Dolgoplova, A., Weiss, D.J., Seltmann, R., Kober, B., Mason, T.F.D., Coles, B., Stanley, C.J., 2006. Use of isotope ratios to assess sources of Pb and Zn dispersed in the environment during mining and ore processing within the Orlovka-Spokoinoe mining site (Russia). *Applied Geochemistry*, 21(4): 563-579.
- Dorado Liñán, I., Gutiérrez, E., Helle, G., Heinrich, I., Andreu-Hayles, L., Planells, O., Leuenberger, M., Bürger, C., Schleser, G., 2011. Pooled versus separate measurements of tree-ring stable isotopes. *Science of the Total Environment*, 409(11): 2244-2251.
- Doucet, A., Savard, M.M., Bégin, C., Smirnoff, A., 2012. Tree-ring $\delta^{15}\text{N}$ values to infer air quality changes at regional scale. *Chemical Geology*, 320-321: 9-16.

- Edgerton, E.S., Fort, J.M., Baumann, K., Graney, J.R., Landis, M.S., Berryman, S., Krupa, S., 2012. Method for Extraction and Multielement Analysis of Hypogymnia physodes samples from the Athabasca Oil Sands Region, pp. 315-342.
- Environment Canada, 2013. Adjusted and Homogenized Canadian Climate Data (AHCCD). <http://ec.gc.ca/dccha-ahccd/Default.asp?lang=En&n=B1F8423A-1>.
- Fernandez, A., Borrok, D.M., 2009. Fractionation of Cu, Fe, and Zn isotopes during the oxidative weathering of sulfide-rich rocks. *Chemical Geology*, 264(1-4): 1-12.
- Flower, A., Smith, D.J., 2011. A dendroclimatic reconstruction of June-July mean temperature in the northern Canadian Rocky Mountains. *Dendrochronologia*, 29(1): 55-63.
- Fritts, H.C., 1976. *Tree rings and climate*, Academic Press. New York. pp. 567.
- Galicki, S.J., Davidson, G.R., Threlkeld, S.T., 2008. Element mobility in bald cypress xylem. *Tree-Ring Research*, 64(1): 39-46.
- Giddings, J.L., 1962. Development of tree ring dating as an archeological aid. In: Kozlowski, T.T. (Ed.), *Tree growth*. Ronald Press, New York, pp. 119-132.
- Guéguen, C., Clarisse, O., Perroud, A., McDonald, A., 2011. Chemical speciation and partitioning of trace metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb) in the lower Athabasca river and its tributaries (Alberta, Canada). *Journal of Environmental Monitoring*, 13(10): 2865-2872.
- Hall, G.E.M., 1996. Phase selective leaches for use in exploration geochemistry. *Bulletin of the Geological Survey of Canada*(426): 169-200.
- Herzog, G.F., Moynier, F., Albarède, F., Berezhnoy, A.A., 2009. Isotopic and elemental abundances of copper and zinc in lunar samples, Zagami, Pele's hairs, and a terrestrial basalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(19): 5884-5904.
- Holmes, R.L., 1983. Computer assisted quality control in tree-ring dating and measurement. *Tree-ring bulletin*, 43: 69-78.

- Houle, D., LaFlèche, M.R., Duchesne, L., 2008. Sequential extractions of elements in tree rings of balsam fir and white spruce. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 39(7-8): 1138-1146.
- Institute for Reference Materials and Measurements, 2007. Certified reference material BCR[®] - 482. European commission
- John, S.G., Geis, R.W., Saito, M.A., Boyle, E.A., 2007. Zinc isotope fractionation during high-affinity and low-affinity zinc transport by the marine diatom *Thalassiosira oceanica*. *Limnology and Oceanography*, 52(6): 2710-2714.
- Jouvin, D., Louvat, P., Juillot, F., Maréchal lii, C.N., Benedetti, M.F., 2009. Zinc isotopic fractionation: Why organic matters. *Environmental Science and Technology*, 43(15): 5747-5754.
- Jouvin, D., Weiss, D.J., Mason, T.F.M., Bravin, M.N., Louvat, P., Zhao, F., Ferec, F., Hinsinger, P., Benedetti, M.F., 2012. Stable isotopes of Cu and Zn in higher plants: Evidence for Cu reduction at the root surface and two conceptual models for isotopic fractionation processes. *Environmental Science and Technology*, 46(5): 2652-2660.
- Kabata-Pendias, A., 2004. Soil–plant transfer of trace elements—an environmental issue. *Geoderma*, 122(2–4): 143-149.
- Kabata-Pendias, A., 2010. Trace Elements of Group 12 (Previously of Group IIb), Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition. CRC Press, pp. 275-314.
- Kampe, A., Magel, E., 2013. New Insights into Heartwood and Heartwood Formation. In: Fromm, J. (Ed.), *Cellular Aspects of Wood Formation*. Plant Cell Monographs. Springer Berlin Heidelberg, pp. 71-95.

- Kelly, E.N., Schindler, D.W., Hodson, P.V., Short, J.W., Radmanovich, R., Nielsen, C.C., 2010. Oil sands development contributes elements toxic at low concentrations to the Athabasca River and its tributaries. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107(37): 16178-16183.
- Landis, M.S., Pancras, J.P., Graney, J.R., Stevens, R.K., Percy, K.E., Krupa, S., 2012. Receptor Modeling of Epiphytic Lichens to Elucidate the Sources and Spatial Distribution of Inorganic Air Pollution in the Athabasca Oil Sands Region, *Developments in Environmental Science*, pp. 427-467.
- Leavitt, S.W., 2010. Tree-ring C-H-O isotope variability and sampling. *Science of the Total Environment*, 408(22): 5244-5253.
- Lepp, N.W., 1975. The potential of tree ring analysis for monitoring heavy metal pollution patterns. *Environmental Pollution*, 9(1): 49-61.
- Longnecker, N., Robson, A., 1993. Distribution and Transport of Zinc in Plants. In: Robson, A.D. (Ed.), *Zinc in Soils and Plants. Developments in Plant and Soil Sciences*. Springer Netherlands, pp. 79-91.
- Luck, J.M., Othman, D.B., Albarède, F., 2005. Zn and Cu isotopic variations in chondrites and iron meteorites: Early solar nebula reservoirs and parent-body processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(22): 5351-5363.
- Lukaszewski, Z., Siwecki, R., Opydo, J., 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.
- Martin, R.R., Naftel, S.J., Skinner, W., Jones, K.W., Feng, H., 2003. Micro-synchrotron x-ray fluorescence of the metal distribution in a black spruce tree stem: Evidence for radial mobility. *X-Ray Spectrometry*, 32(5): 402-407.

- Mason, T.F.D., Weiss, D.J., Horstwood, M., Parrish, R.R., Russell, S.S., Mullane, E., Coles, B.J., 2004. High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry Part 2. † Correcting for mass discrimination effects. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(2): 218-226.
- Mattielli, N., Petit, J.C.J., Deboudt, K., Flament, P., Perdrix, E., Taillez, A., Rimetz-Planchon, J., Weis, D., 2009. Zn isotope study of atmospheric emissions and dry depositions within a 5 km radius of a Pb-Zn refinery. *Atmospheric Environment*, 43(6): 1265-1272.
- McCarroll, D., Loader, N.J., 2004. Stable isotopes in tree rings. *Quaternary Science Reviews*, 23(7-8): 771-801.
- Meerts, P., 2002. Mineral nutrient concentrations in sapwood and heartwood: A literature review. *Annals of Forest Science*, 59(7): 713-722.
- Mihaljevič, M., Ettler, V., Šebek, O., Sracek, O., Kříbek, B., Kyncl, T., Majer, V., Veselovský, F., 2011. Lead isotopic and metallic pollution record in tree rings from the copperbelt mining-smelting area, Zambia. *Water, Air, and Soil Pollution*, 216(1-4): 657-668.
- Moeller, K., Schoenberg, R., Pedersen, R.B., Weiss, D., Dong, S., 2012. Calibration of the New Certified Reference Materials ERM-AE633 and ERM-AE647 for Copper and IRMM-3702 for Zinc Isotope Amount Ratio Determinations. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 36(2): 177-199.
- Moynier, F., Pichat, S., Pons, M.L., Fike, D., Balter, V., Albarède, F., 2009. Isotopic fractionation and transport mechanisms of Zn in plants. *Chemical Geology*, 267(3-4): 125-130.
- National Institute of Standards and Technology, 2004. Certification of NIST standard reference material 1575a pine needles and results of an international laboratory comparison.

- Novak, M., Mikova, J., Krachler, M., Kosler, J., Erbanova, L., Prechova, E., Jackova, I., 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.
- Ok, Y.S., Chang, S.X., Feng, Y.S., 2007. Sensitivity to Acidification of Forest Soils in Two Watersheds with Contrasting Hydrological Regimes in the Oil Sands Region of Alberta. *Pedosphere*, 17(6): 747-757.
- Pallardy, S.G., 2008. Chapter 10 - Mineral Nutrition. In: Pallardy, S.G. (Ed.), *Physiology of Woody Plants (Third Edition)*. Academic Press, San Diego, pp. 255-285.
- Paniello, R.C., Day, J.M.D., Moynier, F., 2012. Zinc isotopic evidence for the origin of the Moon. *Nature*, 490(7420): 376-379.
- Petit, J.C.J., de Jong, J., Chou, L., Mattielli, N., 2008. Development of Cu and Zn isotope MC-ICP-MS measurements: Application to suspended particulate matter and sediments from the scheldt estuary. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 32(2): 149-166.
- Pokrovsky, O.S., Viers, J., Freydier, R., 2005. Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 291(1): 192-200.
- Pons, M.L., Fujii, T., Rosing, M., Quitté, G., Télouk, P., Albarède, F., 2013. A Zn isotope perspective on the rise of continents. *Geobiology*, 11(3): 201-214.
- Porter, T.J., Pisaric, M.F.J., Field, R.D., Kokelj, S.V., Edwards, T.W.D., deMontigny, P., Healy, R., LeGrande, A.N., 2014. Spring-summer temperatures since AD 1780 reconstructed from stable oxygen isotope ratios in white spruce tree-rings from the Mackenzie Delta, northwestern Canada. *Climate Dynamics*, 42(3-4): 771-785.

- Proemse, B.C., Mayer, B., Fenn, M.E., 2012. Tracing industrial sulfur contributions to atmospheric sulfate deposition in the Athabasca oil sands region, Alberta, Canada. *Applied Geochemistry*, 27(12): 2425-2434.
- Robitaille, G., 1981. Heavy-metal accumulation in the annual rings of balsam fir *Abies balsamea* (L.) Mill. *Environmental Pollution Series B: Chemical and Physical*, 2(3): 193-202.
- Saint-Laurent, D., St-Laurent, J., Duplessis, P., Lavoie, L., 2010. 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.
- Sandhu, H.S., Blower, L., 1986. Acid-forming emissions in Alberta, Canada. *Environmental Management*, 10(5): 689-695.
- Savard, M.M., Ahad, J.M.E., Gammon, P., Calderhead, A.I., Rivera, A., Martel, R., Klebek, M., Headley, J.V., Lefebvre, R., Welsh, B., Smirnoff, A., Pakdel, H., Benoit, N., Liao, S., Jautzy, J., Gagnon, C., Vaive, J., Girard, I., Peru, K., 2012. A local test study distinguishes natural from anthropogenic groundwater contaminants near an Athabasca oil sands mining operation. *Geological Survey of Canada, Open File 7195*, p 140.
- Savard, M.M., Bégin, C., Marion, J., Aznar, J.C., Smirnoff, A., 2009a. Chapter 9 Air Quality Changes in an Urban Region as Inferred from Tree-Ring Stable Isotopes, *Developments in Environmental Science*, pp. 229-245.
- Savard, M.M., Bégin, C., Parent, M., Marion, J., Smirnoff, 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., Parent, M., Smirnoff, A., 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., Smirnoff, A., Marion, J., Rioux-Paquette, E., 2009b. Tree-ring nitrogen isotopes reflect anthropogenic NO_x emissions and climatic effects. *Environmental Science and Technology*, 43(3): 604-609.
- Schultz, T.P., Nicholas, D.D., 2002. Development of environmentally-benign wood preservatives based on the combination of organic biocides with antioxidants and metal chelators. *Phytochemistry*, 61(5): 555-560.
- Sheldrick, B.H., 1984. *Analytical Methods Manual*. Land Resource Research Institute, Ontario, pp. 1/1-3.
- Shiel, A.E., Barling, J., Orians, K.J., Weis, D., 2009. Matrix effects on the multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometric analysis of high-precision cadmium and zinc isotope ratios. *Analytica Chimica Acta*, 633(1): 29-37.
- Sivry, Y., Riotte, J., Sonke, J.E., Audry, S., Schäfer, J., Viers, J., Blanc, G., Freydier, R., Dupré, B., 2008. Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters The Riou Mort-Lot River system. *Chemical Geology*, 255(3-4): 295-304.
- Smolders, E., Versieren, L., Shuofei, D., Mattielli, N., Weiss, D., Petrov, I., Degryse, F., 2013. Isotopic fractionation of Zn in tomato plants suggests the role of root exudates on Zn uptake. *Plant and Soil*, 370(1-2): 605-613.
- Soil Classification Working Group, 1998. *The Canadian System of Soil Classification*, 3rd ed. In: *Agriculture and Agri-Food Canada* (Editor), pp. 187.
- Sonke, J.E., Sivry, Y., Viers, J., Freydier, R., Dejonghe, L., André, L., Aggarwal, J.K., Fontan, F., Dupré, B., 2008. Historical variations in the isotopic composition of atmospheric zinc deposition from a zinc smelter. *Chemical Geology*, 252(3-4): 145-157.
- St. George, S., Meko, D.M., Girardin, M.P., MacDonald, G.M., Nielsen, E., Pederson, G.T., Sauchyn, D.J., Tardif, J.C., Watson, E., 2009. The tree-ring record of drought on the Canadian Prairies. *Journal of Climate*, 22(3): 689-710.

- Stenberg, A., Malinovsky, D., Öhlander, B., Andrén, H., Forsling, W., Engström, L.M., Wahlin, A., Engström, E., Rodushkin, I., Baxter, D.C., 2005. Measurement of iron and zinc isotopes in human whole blood: Preliminary application to the study of HFE genotypes. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 19(1 SPEC. ISS.): 55-60.
- Su, P., Granholm, K., Pranovich, A., Harju, L., Holmbom, B., Ivaska, A., 2012. Metal ion sorption to birch and spruce wood. *BioResources*, 7(2): 2141-2155.
- 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.
- Tang, Y.T., Cloquet, C., Sterckeman, T., Echevarria, G., Carignan, J., Qiu, R.L., Morel, J.L., 2012. Fractionation of stable zinc isotopes in the field-grown zinc hyperaccumulator *Noccaea caerulescens* and the zinc-tolerant plant *silene vulgaris*. *Environmental Science and Technology*, 46(18): 9972-9979.
- Tanimizu, M., Asada, Y., Hirata, T., 2002. Absolute isotopic composition and atomic weight of commercial zinc using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 74(22): 5814-5819.
- Tardif, J.C., Conciatori, F., Leavitt, S.W., 2008. Tree rings, $\delta^{13}\text{C}$ and climate in *Picea glauca* growing near Churchill, subarctic Manitoba, Canada. *Chemical Geology*, 252(1-2): 88-101.
- Taylor, A.M., Gartner, B.L., Morrell, J.J., 2002. Heartwood formation and natural durability - A review. *Wood and Fiber Science*, 34(4): 587-611.
- Van Breemen, N., Finlay, R., Lundström, U., Jongmans, A.G., Giesler, R., Olsson, M., 2000. Mycorrhizal weathering: A true case of mineral plant nutrition? *Biogeochemistry*, 49(1): 53-67.

- Van Heghe, L., Engström, E., Rodushkin, I., Cloquet, C., Vanhaecke, F., 2012. Isotopic analysis of the metabolically relevant transition metals Cu, Fe and Zn in human blood from vegetarians and omnivores using multi-collector ICP-mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27(8): 1327-1334.
- Vanek, A., Chrastný, V., Teper, L., Cabala, J., Penížek, V., Komárek, M., 2011. Distribution of thallium and accompanying metals in tree rings of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) from a smelter-affected area. *Journal of Geochemical Exploration*, 108(1): 73-80.
- Viers, J., Oliva, P., Nonell, A., Gélabert, A., Sonke, J.E., Freydier, R., Gainville, R., Dupré, B., 2007. Evidence of Zn isotopic fractionation in a soil-plant system of a pristine tropical watershed (Nsimi, Cameroon). *Chemical Geology*, 239(1-2): 124-137.
- Watmough, S.A., 1997. An evaluation of the use of dendrochemical analyses in environmental monitoring. *Environmental Reviews*, 5(3-4): 181-201.
- Watmough, S.A., Whitfield, C.J., Fenn, M.E., 2014. The importance of atmospheric base cation deposition for preventing soil acidification in the Athabasca Oil Sands Region of Canada. *Science of the Total Environment*, 493: 1-11.
- Weiss, D.J., Mason, T.F.D., Zhao, F.J., Kirk, G.J.D., Coles, B.J., Horstwood, M.S.A., 2005. Isotopic discrimination of zinc in higher plants. *New Phytologist*, 165(3): 703-710.
- Weiss, D.J., Rausch, N., Mason, T.F.D., Coles, B.J., Wilkinson, J.J., Ukonmaanaho, L., Arnold, T., Nieminen, T.M., 2007. Atmospheric deposition and isotope biogeochemistry of zinc in ombrotrophic peat. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(14): 3498-3517.
- Wiken, E., Gauthier, D., Marshall, I., Lawton, K., Hirvonen, H., 1996. A Perspective on Canada's Ecosystems - An Overview of the Terrestrial and Marine Ecozones, Canadian Council on Ecological Areas, Ottawa, pp. 95.

Witte, K.M., Wanty, R.B., 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.

Chapitre 5 - Apports de la recherche et perspectives



Site 3



Lichens épiphytes



Rivière Athabasca

5.1 Les apports de la recherche

Ce projet doctoral aura principalement apporté trois aspects novateurs pouvant servir d'appui pour la recherche actuelle en environnement. Ces derniers sont détaillés dans les trois sous-sections suivantes.

5.1.1 Le protocole de préparation des échantillons

Grâce à ce projet, un protocole de préparation des échantillons (Annexe A) a été développé sur le bois d'épinettes blanches pour, entre autre, mesurer les rapports isotopiques du plomb à très faibles concentrations et les rapports isotopiques du zinc. Pour ce faire, deux grammes de bois ont été réduits en cendre puis digérés sur plaque chauffante avec une attaque par acides (acide nitrique, fluorhydrique et chlorhydrique). De plus, bien que les analyses des concentrations et des rapports isotopiques du plomb dans les cernes des arbres soient produites de façon routinière par ICP-MS standard, nous avons dû contrôler la contamination lors de la manipulation des échantillons afin de permettre l'analyse de parties par milliard de plomb présent dans les cernes. La découpe de cernes la plus appropriée, soit la découpe grossière avec précautions, aura permis de réduire le contact avec les échantillons, tout en minimisant la contamination par l'air ambiant. *In fine* ce protocole de préparation d'échantillons pourra être utilisé pour obtenir des analyses de hautes précisions des concentrations et de rapports isotopiques du plomb et du zinc dans les cernes de croissance d'arbres dans ce même contexte et possiblement dans d'autres contextes environnementaux.

Nouveautés

- Première production d'une série isotopique de plomb à partir de concentrations très faibles dans les cernes d'arbres.
- Premières analyses des isotopes du zinc dans les cernes de croissance d'épinettes blanches.
- Protocole de préparation des échantillons disponible pour analyser les isotopes du zinc de toutes espèces d'arbres.

5.1.2 La géochimie environnementale

La présente recherche montre que les conditions climatiques peuvent influencer les mécanismes de biodisponibilité et d'assimilation du plomb, même à de très faibles concentrations. Notre étude implique donc que ces effets climatiques doivent être compris, et possiblement retirés, afin de pouvoir quantifier les apports de différentes sources de plomb sur sa charge totale dans l'environnement.

L'interprétation des profils de concentration de certains éléments (cuivre, fer, calcium, magnésium, manganèse, potassium et phosphore) s'est révélée complexe dans les cernes des épinettes blanches. Les conifères sont généralement privilégiés dans les études de dendrogéochimie car leur structure anatomique est plus uniforme et plus simple que celle des feuillus, permettant de limiter les effets physiologiques (Bégin *et al.*, 2010, Cutter et Guyette, 1993, Lepp, 1975). Cependant, dans le cas de l'épinette blanche étudiée ici, le comportement de ces éléments répond aux fonctions physiologiques en montrant des profils de translocation radiale tout comme dans l'étude menée sur cette espèce par Houle *et al.* (2008) à 70 km au nord de la ville de Québec, Canada.

Les profils de concentrations et des rapports isotopiques du zinc produits dans le cadre de ce projet de recherche n'ont pas pu être clairement interprétés en raison du caractère pionnier du projet, peu d'information étant disponible sur les possibles fractionnements successifs au sein de la tige de l'arbre. Nous avons donc évalué une hypothèse pouvant potentiellement expliquer les variations observées dans les cernes des épinettes blanches. Cette hypothèse évoque l'effet de la translocation radiale dans la tige. Elle est novatrice car elle implique que lors de la formation du duramen, des produits d'extraction comme les phénols sont sécrétés et forment des complexes avec des métaux dont le zinc pour protéger le duramen contre les maladies provoquées par des champignons ou bactéries. Dans ce cas, les caractéristiques du zinc dans les cernes de croissance apporteraient des connaissances sur les processus biogéochimiques s'exerçant au sein de la tige, si des protocoles de recherche adéquats sont mis sur pied. Cette hypothèse mérite donc d'être considérée et vérifiée lors de travaux subséquents.

Points saillants

- Influence possible des conditions climatiques sur les séries isotopiques et les concentrations du plomb dans les cernes des arbres.
- Utilisation potentielle des rapports isotopiques du zinc comme nouvel outil d'étude des processus dendrogéochimiques.

5.1.3 L'influence de l'extraction des sables bitumineux sur les séries dendrogéochimiques

De manière générale, seul le plomb présente des tendances pouvant être reliées à des apports atmosphériques. En effet, les concentrations et les isotopes du plomb analysés dans les cernes de croissance et les sols sont les seuls à montrer des variations suggérant deux sources anthropiques et une naturelle dans la région des sables bitumineux. Dans un contexte de suivi de pollution, les études de

dendrogéochimie utilisent généralement un site de référence permettant de donner une image des conditions naturelles afin de la comparer avec les profils des sites contaminés. Un tel site devrait être sélectionné idéalement dans la même région climatique que les sites d'intérêts et possiblement contaminés, et à une distance relativement importante de la source de pollution (> 150 km). Il devrait également présenter des caractéristiques écologiques similaires (même espèce, âge du peuplement semblable, arbres dominants à co-dominants, etc.). Dans le cadre de cette étude, il n'a pas été possible de trouver un tel site car cela nécessitait de changer de région climatique. Cependant, l'expérience montre que la partie historique, la plus ancienne des profils dendrogéochimiques, donne une image des conditions naturelles et permet d'étudier l'influence d'une pollution (ex. Savard *et al.*, 2014). Les variations des caractéristiques du plomb dans les cernes de la partie ancienne des séries ont donc été interprétées comme provenant du plomb des horizons minéraux (source naturelle). À partir de 1920, les variations ont été interprétées comme provenant des aérosols du nord-ouest de l'Amérique du nord et des particules fines émises par les bassins de rétention de la région des sables bitumineux (sources anthropiques). En revanche, les émissions atmosphériques provenant de la région des sables bitumineux enregistrées dans les cernes de nos épinettes sont très faibles (de l'ordre de la partie par milliard) comparés à des industries telles que les fonderies, où les concentrations de plomb enregistrées dans les cernes d'épicéa peuvent atteindre 60 ppm (Mihaljevič *et al.*, 2008). Notre étude confirme donc que l'industrie des sables bitumineux émet de faibles apports atmosphériques de plomb.

Nouveautés

- Première perspective historique utilisant les isotopes du plomb dans la région du bassin de l'Athabasca.
- Suivi de pollution à partir des isotopes du plomb de l'épinette blanche comme indicateur environnemental.

5.2 Les perspectives de la recherche

Cette étude ouvre plusieurs avenues de recherche que ce soit à court ou long terme. En effet, l'utilisation des isotopes non-traditionnels dans les études environnementales n'en est qu'à ses débuts et plusieurs questions demeurent ouvertes en dendrogéochimie.

5.2.1 Les isotopes du zinc dans le *continuum* sol-arbre

L'utilisation des isotopes du zinc dans les cernes de croissance des conifères suggère que le fractionnement peut être influencé par les processus physiologiques ayant lieu entre la moelle et l'écorce de l'arbre. Grâce aux recherches en laboratoire, on sait que des fractionnements du zinc s'opèrent également des racines vers les feuilles. Cependant, les protocoles pour décrire ces mécanismes n'ont été appliqués qu'une seule fois en milieu naturel, dans un environnement tropical (Viers *et al.*, 2007). Par conséquent, il serait intéressant d'appliquer ces protocoles dans l'ensemble du *continuum* sol-arbre, sous un climat tempéré, pour définir de manière plus précise les mécanismes participant au fractionnement du zinc.

Au niveau du sol, les mycorhizes, les bactéries ou encore les racines, par la production d'exsudats, interviennent lors de la spéciation du zinc et peuvent induire un fractionnement qu'il est nécessaire de caractériser au sein du cycle du zinc. Au niveau de l'arbre, les deux mécanismes principaux pouvant influencer la distribution et le fractionnement du zinc sont les translocations radiale et verticale. De plus, le degré de fractionnement du zinc varie en fonction de la hauteur et de l'espèce de l'arbre (Moynier *et al.*, 2009, Viers *et al.*, 2007, Weiss *et al.*, 2005). Par conséquent, l'étude de l'évolution du fractionnement à différentes hauteurs du tronc entre la sève, les résines, l'aubier et le duramen sur différentes espèces permettrait d'améliorer nos connaissances des processus de translocation. Enfin, certaines espèces de conifères, comme les épinettes noires (*Picea mariana* [Mill.] BSP.), semblent moins susceptibles que l'épinette blanche aux effets de la translocation sur le zinc. Nous préconisons leur

utilisation pour évaluer les rapports isotopiques du zinc comme potentiels indicateurs de suivi de la pollution dans les arbres.

5.2.2 Les isotopes non-traditionnels en dendrogéochimie

Les études menées en laboratoire ont également montré que les isotopes du cuivre, du fer, du magnésium et du calcium sont affectés par du fractionnement lorsqu'ils changent de compartiment au sein de la plante ou pendant un transfert entre la solution nutritive et la plante (Bolou-Bi *et al.*, 2010, Ryan *et al.*, 2013, Von Blanckenburg *et al.*, 2009). Des études plus récentes ont utilisé certains de ces isotopes en milieu naturel (ex. Bolou-Bi *et al.*, 2012, Hindshaw *et al.*, 2013, Opfergelt *et al.*, 2014, Pérez Rodríguez *et al.*, 2014, Schmitt *et al.*, 2012). Par exemple, elles ont pu mettre en évidence l'importance des processus de spéciation sur le fractionnement isotopique de ces éléments dans le sol. Nous encourageons donc l'étude d'autres isotopes non-traditionnels dans les cernes de croissance pour apporter une meilleure compréhension des processus régissant le cycle des métaux dans le *continuum* sol-arbre (spéciation, assimilation, transport et interaction). À long terme, des études multi-isotopiques en milieu naturel pourraient permettre d'obtenir une complémentarité.

En parallèle, d'autres isotopes non-traditionnels pourraient être utilisés dans les études de suivi de pollution dans le sol et les arbres. Dernièrement, les isotopes du thallium ont révélé un fort potentiel pour distinguer différents types de pollution dans les sols (Kersten *et al.*, 2014). Bien que le thallium soit assimilé par les arbres, pour le moment, seules les concentrations ont été analysées dans les cernes du pin sylvestre (*Pinus sylvestris* L. ; Vanek *et al.*, 2011). Cependant, les profils temporels suggèrent une accumulation du thallium dans la zone de transition aubier-duramen. D'autres études devraient poursuivre l'analyse de cet indicateur ainsi que de ses isotopes sur d'autres espèces dans le cadre du suivi de pollution. Des éléments tels que le chrome, le cadmium, le nickel, le sélénium, le germanium ou encore le molybdène peuvent se retrouver à l'état de trace dans l'environnement, tout comme le plomb dans les cernes et les sols de notre étude, et être toxique même en faible quantité. Grâce aux dernières

génération de multicollecteurs, plus sensibles aux variations isotopiques d'échantillons faiblement concentrés, les isotopes de ces éléments pourraient être caractérisés en mettant l'effort sur les développements analytiques et de protocoles précis. Finalement, le comportement de ces éléments doit être caractérisé pour mieux comprendre leurs impacts dans un contexte de contamination atmosphérique, afin de les utiliser comme indicateurs environnementaux.

5.2.3 L'importance des conditions climatiques lors d'études géochimiques environnementales

Contrairement aux études menées en laboratoire, l'analyse des cernes des arbres échantillonnés sur le terrain nécessite de prendre en compte l'influence des conditions climatiques. La croissance de l'arbre et l'assimilation des éléments sont influencés par les précipitations, la température, l'humidité, l'ensoleillement, etc. En effet, notre étude a montré que les variations de croissance et les conditions climatiques peuvent expliquer en partie les variations des concentrations et des rapports isotopiques du plomb dans les cernes. Pour aller plus loin dans ce travail, des travaux devraient porter sur l'analyse des caractéristiques du plomb dans les cernes en utilisant une résolution temporelle plus fine, annuelle par exemple. Les séries temporelles du plomb pourraient alors être modélisées comme l'ont fait Savard *et al.* (2014) avec les séries isotopiques du carbone pour séparer les effets reliés au climat de ceux reliés aux apports atmosphériques. Un tel modèle basé sur les liens statistiques entre les différents paramètres climatiques et les isotopes du plomb pourrait être appliqué. Dans un premier temps, une fonction de réponse serait utilisée pour déterminer quels sont les paramètres climatiques entrant en jeu (Guiot et Nicault, 2010). Dans un second temps, une régression linéaire serait appliquée à partir des paramètres climatiques définis. Elle permettrait d'obtenir une équation reproduisant les valeurs isotopiques pour calibrer le modèle. L'équation sera ensuite appliquée dans la période récente pour prédire les variations isotopiques dues aux conditions climatiques. Après coup, il deviendra plus facile de déceler des anomalies de nature anthropique, en séparant les variations isotopiques du plomb dues aux conditions climatiques de celles dues à une autre influence, comme la pollution.

5.2.4 Les sables bitumineux : impacts futurs

Très peu de données existent sur les signatures isotopiques des métaux des sources potentielles naturelles et anthropiques dans la région des sables bitumineux. Les feux de forêt ainsi que les processus éoliens sont des sources naturelles importantes d'apports atmosphériques qui devraient être caractérisées d'un point de vue isotopique. Dans la zone d'extraction des sables bitumineux, les poussières diffuses émises par les travaux à ciel ouvert, la construction des routes, les émissions des camions et des cheminées sont autant de sources dont il faudrait définir les signatures isotopiques. Pour le moment seules quelques données sur les isotopes du zinc et du plomb des bassins de rétention existent (Graney *et al.*, 2012, Savard *et al.*, 2012). Toutefois, des différences dans les rapports isotopiques du plomb des bassins de rétention sont observées, et seulement une valeur isotopique existe pour le zinc. Il apparaît ainsi important de documenter davantage la signature isotopique de plusieurs éléments à la fois dans les environnements industriels (ex. bassin de rétention) que naturels. Une étude très récente montre qu'il y a d'importants dépôts de calcium, de magnésium, de soufre et d'azote dans les sols proches de la zone d'extraction des sables bitumineux (<3 km ; Watmough *et al.*, 2014). À partir d'un modèle simulant l'acidification, cette étude prédit que la saturation en cations métalliques, le pH et le rapport Ca/Al de ces sols va augmenter. Dans un tel contexte, les isotopes du calcium et du magnésium pourraient apporter des informations additionnelles pertinentes. Dans les cernes de croissance des arbres, ils pourraient par exemple mettre en perspective l'impact que peut avoir un apport atmosphérique supplémentaire au niveau du sol, principalement de l'humus, sur la biodisponibilité du calcium et du magnésium pour l'arbre. Ils pourraient également permettre de comprendre comment leurs cycles dans les écosystèmes forestiers peuvent être perturbés par l'extraction des sables bitumineux.

Références bibliographiques

- Åberg G, Pacyna JM, Stray H et Skjelkvåle BL (1999) The origin of atmospheric lead in Oslo, Norway, studied with the use of isotopic ratios. *Atmospheric Environment* 33(20):3335-3344.
- Adams J, Larter S, Bennett B, Huang H, Westrich J et Kruisdijk CV (2013) The dynamic interplay of oil mixing, charge, timing, and biodegradation in forming the Alberta oil sands: Insights from geologic modeling and biogeochemistry. *Heavy-oil and oil-sand petroleum systems in Alberta and beyond*, Hein FJ, Leckie D, Larter S et Suter JR (Édit.) Co-published by AAPG, Canadian Heavy Oil Association and AAPG Energy Minerals Division. p 131.
- Albarède F et Beard B (2004) Analytical methods for non-traditional isotopes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol 55. p 113-152.
- Alberta Government (2014) Reclamation,
<http://www.oilsands.alberta.ca/reclamation.html>.
- Amato I (1988) Tapping tree rings for the environmental tales they tell. *Analytical Chemistry* 60(19):1103 A-1107 A.
- Andersen MB, Vance D, Archer C, Anderson RF, Ellwood MJ et Allen CS (2011) The Zn abundance and isotopic composition of diatom frustules, a proxy for Zn availability in ocean surface seawater. *Earth and Planetary Science Letters* 301(1-2):137-145.
- Aranda S, Borrok DM, Wanty RB et Balistrieri LS (2012) Zinc isotope investigation of surface and pore waters in a mountain watershed impacted by acid rock drainage. *Science of the Total Environment* 420:202-213.
- Arnold T, Kirk GJD, Wissuwa M, Frei M, Zhao FJ, Mason TFD et Weiss DJ (2010a) Evidence for the mechanisms of zinc uptake by rice using isotope fractionation. *Plant, Cell and Environment* 33(3):370-381.

Arnold T, Schönbacher M, Rehkämper M, Dong S, Zhao FJ, Kirk GJD, Coles BJ et Weiss DJ (2010b) Measurement of zinc stable isotope ratios in biogeochemical matrices by double-spike MC-ICPMS and determination of the isotope ratio pool available for plants from soil. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 398(7-8):3115-3125.

Association Canadienne des Producteurs Pétroliers (ACPP) (2014) *Les faits sur les sables bitumineux*.
<http://www.capp.ca/UPSTREAMDIALOGUE/Pages/Lesfaitsurlessablesbitumineux.aspx>

Aucour AM, Pichat S, MacNair MR et Oger P (2011) Fractionation of stable zinc isotopes in the zinc hyperaccumulator *arabidopsis halleri* and nonaccumulator *arabidopsis petraea*. *Environmental Science and Technology* 45(21):9212-9217.

Augustin S, Stephanowitz H, Wolff B, Schröder J et Hoffmann E (2005) Manganese in tree rings of Norway spruce as an indicator for soil chemical changes in the past. *European Journal of Forest Research* 124(4):313-318.

Ault WU, Senechal RG et Erlebach WE (1970) Isotopic composition as a natural tracer of lead in the environment. *Environmental Science and Technology* 4(4):305-313.

Ayrault S, Le Pape P, Evrard O, Priadi CR, Quantin C, Bonté P et Roy-Barman M (2014) Remanence of lead pollution in an urban river system: A multi-scale temporal and spatial study in the Seine River basin, France. *Environmental Science and Pollution Research* 21(6):4134-4148.

Balistreri LS, Borrok DM, Wanty RB et Ridley WI (2008) Fractionation of Cu and Zn isotopes during adsorption onto amorphous Fe(III) oxyhydroxide: Experimental mixing of acid rock drainage and ambient river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72(2):311-328.

- Bari MA, Kindzierski WB et Cho S (2014) A wintertime investigation of atmospheric deposition of metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Athabasca Oil Sands Region, Canada. *Science of the Total Environment* 485-486(1):180-192.
- Bégin C, Savard MM, Marion J et Parent M (2010) Dendrogéochimie: étude des changements environnementaux reliés à la pollution. *La dendroécologie - Principes, méthodes et applications*. p 619-646.
- Bellis DJ, Satake K et McLeod CW (2004) A comparison of lead isotope ratios in the bark pockets and annual rings of two beech trees collected in Derbyshire and South Yorkshire, UK. *Science of the Total Environment* 321(1-3):105-113.
- Bellis DJ, Satake K, Noda M, Nishimura N et McLeod CW (2002) Evaluation of the historical records of lead pollution in the annual growth rings and bark pockets of a 250-year-old *Quercus crispula* in Nikko, Japan. *Science of the Total Environment* 295(1-3):91-100.
- Benoit LF, Skelly JM, Moore LD et Dochinger LS (1982) Radial growth reductions of *Pinus strobus* L. correlated with foliar ozone sensitivity as an indicator of ozone-induced losses in eastern forests. *Canadian Journal of Forest Research* 12(3):673-678.
- Berglund M et Wieser ME (2011) Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry* 83(2):397-410.
- Bermin J, Vance D, Archer C et Statham PJ (2006) The determination of the isotopic composition of Cu and Zn in seawater. *Chemical Geology* 226(3-4):280-297.
- Bigalke M, Weyer S, Kobza J et Wilcke W (2010) Stable Cu and Zn isotope ratios as tracers of sources and transport of Cu and Zn in contaminated soil. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74(23):6801-6813.

- 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.
- Bird G (2011) Provenancing anthropogenic Pb within the fluvial environment: Developments and challenges in the use of Pb isotopes. *Environment International* 37(4):802-819.
- Blum JD, Johnson MW, Gleason JD, Demers JD, Landis MS et Krupa S (2012) Mercury Concentration and Isotopic Composition of Epiphytic Tree Lichens in the Athabasca Oil Sands Region. *Alberta Oil Sands: Energy, Industry and the Environment*. p 373-390.
- Bollhöfer A et Rosman KJR (2002) The temporal stability in lead isotopic signatures at selected sites in the Southern and Northern Hemispheres. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66(8):1375-1386.
- Bolou-Bi EB, Poszwa A, Leyval C et Vigier N (2010) Experimental determination of magnesium isotope fractionation during higher plant growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74(9):2523-2537.
- Bolou-Bi EB, Vigier N, Poszwa A, Boudot JP et Dambrine E (2012) Effects of biogeochemical processes on magnesium isotope variations in a forested catchment in the Vosges Mountains (France). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 87:341-355.
- Borovička J, Mihaljevič M, Gryndler M, Kubrová J, Žigová A, Hršelová H et Řanda Z (2014) Lead isotopic signatures of saprotrophic macrofungi of various origins: Tracing for lead sources and possible applications in geomycology. *Applied Geochemistry* 43:114-120.
- Borrok DM, Giere R, Ren M et Landa ER (2010) Zinc isotopic composition of particulate matter generated during the combustion of coal and coal + tire-derived fuels. *Environ Sci Technol* 44(23):9219-9224.

- Boucher E, Bégin Y et Arseneault D (2010) Dendrohydrologie en milieu boréal. *La dendroécologie - Principes, méthodes et applications*. p 573-592.
- Burnett A, Kurtz AC, Brabander D et Shailer M (2007) Dendrochemical record of historical lead contamination sources, wells G&H superfund site, Woburn, Massachusetts. *Journal of Environmental Quality* 36(5):1488-1494.
- Burrowes A, Teare M, Marsh R, Gigantelli P, MacGillivray J, Evans C, Hein F, Parks K, Rokosh D, Hurst T et Ramos S (2011) Alberta's energy reserves 2010 and supply/demand outlook 2011–2020. Energy Resources Conservation Board publication.
- Buschkuehle BE, Hein FJ et Grobe M (2007) An overview of the geology of the upper devonian grosmont carbonate bitumen deposit, Northern Alberta, Canada. *Natural Resources Research* 16(1):3-15.
- Cacaly S, Maréchal C, Juillot F, Guyot F et Benedetti MF (2004) Zn isotopes fractionation upon sorption and precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68(11):Supplement A366.
- Caldelas C, Dong S, Araus JL et Jakob Weiss D (2011) Zinc isotopic fractionation in *Phragmites australis* in response to toxic levels of zinc. *Journal of Experimental Botany* 62(6):2169-2178.
- Camizuli E, Monna F, Bermond A, Manouchehri N, Besançon S, Losno R, van Oort F, Labanowski J, Perreira A, Chateau C et Alibert P (2014) Impact of historical mining assessed in soils by kinetic extraction and lead isotopic ratios. *Science of the Total Environment* 472:425-436.
- Canada Association of Petroleum Producers (CAPP) (2014) *Crude oil - Forecast, Markets and Transportation*. <http://www.capp.ca/forecast/Pages/default.aspx>

- Cerqueira B, Covelo EF, Andrade ML et Vega FA (2011) Retention and Mobility of Copper and Lead in Soils as Influenced by Soil Horizon Properties. *Pedosphere* 21(5):603-614.
- Chao TT (1984) Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration. *Journal of Geochemical Exploration* 20(2):101-135.
- Chen JB, Gaillardet J, Dessert C, Villemant B, Louvat P, Crispi O, Birck JL et Wang YN (2014) Zn isotope compositions of the thermal spring waters of la soufrière volcano, guadeloupe island. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 127:67-82.
- Chen JB, Gaillardet J, Louvat P et Huon S (2009) Zn isotopes in the suspended load of the Seine River, France: Isotopic variations and source determination. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73(14):4060-4076.
- Cheng H et Hu Y (2010) Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: a review. *Environ Pollut* 158(5):1134-1146.
- Cho S, Sharma K, Brassard BW et Hazewinkel R (2014) Polycyclic aromatic hydrocarbon deposition in the snowpack of the Athabasca oil sands region of Alberta, Canada. *Water Air Soil Pollut* 225(5).
- Cloquet C, Carignan J, Lehmann MF et Vanhaecke F (2008) Variation in the isotopic composition of zinc in the natural environment and the use of zinc isotopes in biogeosciences: A review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 390(2):451-463.
- Comité d'experts sur la prospection pédologique (1998) *Le système Canadien de classification des Sols (3ième éditions)*. Agriculture Canada. 187 p
- Cossa D, Buscail R, Puig P, Chiffoleau JF, Radakovitch O, Jeanty G et Heussner S (2014) Origin and accumulation of trace elements in sediments of the northwestern Mediterranean margin. *Chemical Geology* 380:61-73.

- Costas-Rodríguez M, Van Heghe L et Vanhaecke F (2014) Evidence for a possible dietary effect on the isotopic composition of Zn in blood via isotopic analysis of food products by multi-collector ICP-mass spectrometry. *Metallomics* 6(1):139-146.
- Csavina J, Taylor MP, Félix O, Rine KP, Eduardo Sáez A et Betterton EA (2014) Size-resolved dust and aerosol contaminants associated with copper and lead smelting emissions: Implications for emission management and human health. *Science of the Total Environment* 493:750-756.
- Cutter BE et Guyette RP (1993) Anatomical, chemical, and ecological factors affecting tree species choice in dendrochemistry studies. *Journal of Environmental Quality* 22(3):611-619.
- Davies J (1988) CEPA - The Canadian Environmental Protection Act. *Journal of the Air Pollution Control Association* 38(9):1111-1113.
- Deljanin IV, Tomašević MN, Urošević MPA, Antanasijević DZ, Perić-Grujić AA et Ristić M (2014) Lead isotopic composition in tree leaves as tracers of lead in an urban environment. *Ecological Indicators* 45:640-647.
- Dong S, Weiss DJ, Strekopytov S, Kreissig K, Sun Y, Baker AR et Formenti P (2013) Stable isotope ratio measurements of Cu and Zn in mineral dust (bulk and size fractions) from the Taklimakan Desert and the Sahel and in aerosols from the eastern tropical North Atlantic Ocean. *Talanta* 114:103-109.
- Dorado Liñán I, Gutiérrez E, Helle G, Heinrich I, Andreu-Hayles L, Planells O, Leuenberger M, Bürger C et Schleser G (2011) Pooled versus separate measurements of tree-ring stable isotopes. *Science of the Total Environment* 409(11):2244-2251.
- Doucet A, Savard MM, Bégin C, Marion J, Smirnoff A et Ouarda TBMJ (2012) Combining tree-ring metal concentrations and lead, carbon and oxygen isotopes to reconstruct peri-urban atmospheric pollution. *Tellus B* 64:19005.

- Duchesne L, Ouimet R et Morneau C (2003) Assessment of sugar maple health based on basal area growth pattern. *Canadian Journal of Forest Research* 33(11):2074-2080.
- Edgerton ES, Fort JM, Baumann K, Graney JR, Landis MS, Berryman S et Krupa S (2012) Method for Extraction and Multielement Analysis of Hypogymnia physodes samples from the Athabasca Oil Sands Region. *Alberta Oil Sands: Energy, Industry and the Environment*. p 315-342.
- Edwards AC et Cresser MS (1992) Freezing and Its Effect on Chemical and Biological Properties of Soil. *Advances in Soil Science*, Springer New York, Vol 18. p 59-79.
- Environment Canada (2013) Adjusted and Homogenized Canadian Climate Data (AHCCD). <http://ec.gc.ca/dccha-ahccd/Default.asp?lang=En&n=B1F8423A-1>
- Eppinger RG, Fey DL, Giles SA, Grunsky EC, Kelley KD, Minsley BJ, Munk L et Smith SM (2013) Summary of exploration geochemical and mineralogical studies at the giant Pebble porphyry Cu-Au-Mo deposit, Alaska: Implications for exploration under cover. *Economic Geology* 108(3):495-527.
- Farwell AJ, Nero V, Ganshorn K, Leonhardt C, Ciborowski J, MacKinnon M et Dixon DG (2009) The Use of Stable Isotopes ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) to Trace Exposure to Oil Sands Processed Material in the Alberta Oil Sands Region. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A* 72(6):385-396.
- Filion L et Gärtner H (2010) Dendrogéomorphologie. *La dendroécologie - Principes, méthodes et applications*. p 537-572.
- Frelich LE, Bockheim JG et Leide JE (1989) Historical trends in tree-ring growth and chemistry across an air-quality gradient in Wisconsin. *Revue canadienne de recherche forestière* 19(1):113-121.
- Fritts HC (1976) *Tree rings and climate*. Academic Press. 567 p

- Fritts HC (1978) Tree rings, a record of seasonal variations in past climate. *Naturwissenschaften* 65(1):48-56.
- Galicki SJ, Davidson GR et Threlkeld ST (2008) Element mobility in bald cypress xylem. *Tree-Ring Research* 64(1):39-46.
- Gélabert A, Pokrovsky OS, Viers J, Schott J, Boudou A et Feurtet-Mazel A (2006) Interaction between zinc and freshwater and marine diatom species: Surface complexation and Zn isotope fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70(4):839-857.
- Gentes ML, Waldner C, Papp Z et Smits JEG (2006) Effects of oil sands tailings compounds and harsh weather on mortality rates, growth and detoxification efforts in nestling tree swallows (*Tachycineta bicolor*). *Environmental Pollution* 142(1):24-33.
- Graney JR, Landis MS et Krupa S (2012) Coupling Lead Isotopes and Element Concentrations in Epiphytic Lichens to Track Sources of Air Emissions in the Athabasca Oil Sands Region. *Alberta Oil Sands: Energy, Industry and the Environment*. p 343-372.
- Groffman PM, Driscoll CT, Fahey TJ, Hardy JP, Fitzhugh RD et Tierney GL (2001) Colder soils in a warmer world: A snow manipulation study in a northern hardwood forest ecosystem. *Biogeochemistry* 56(2):135-150.
- Guéguen C, Clarisse O, Perroud A et McDonald A (2011) Chemical speciation and partitioning of trace metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb) in the lower Athabasca river and its tributaries (Alberta, Canada). *Journal of Environmental Monitoring* 13(10):2865-2872.
- 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*. p 229-254.

- Gulson B, McCall M, Korsch M, Gomez L, Casey P, Oytam Y, Taylor A, McCulloch M, Trotter J, Kinsley L et Greenoak G (2010) Small amounts of zinc from zinc oxide particles in sunscreens applied outdoors are absorbed through human skin. *Toxicological Sciences* 118(1):140-149.
- Guyette RP, Henderson GS et Cutter BE (1992) Reconstructing soil pH from manganese concentrations in tree-rings. *Forest Science* 38:727-737.
- Hagemeyer J et Schafer H (1995) Seasonal variations in concentrations and radial distribution patterns of Cd, Pb and Zn in stem wood of beech trees (*Fagus sylvatica* L.). *Science of the Total Environment* 166:77-87.
- Hall GEM (1996) Phase selective leaches for use in exploration geochemistry. *Bulletin of the Geological Survey of Canada* (426):169-200.
- Harner NK, Richardson TL, Thompson KA, Best RJ, Best AS et Trevors JT (2011) Microbial processes in the Athabasca Oil Sands and their potential applications in microbial enhanced oil recovery. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 38(11):1761-1775.
- Hein FJ et Cotterill DK (2006) The Athabasca oil sands - A regional geological perspective, Fort McMurray area, Alberta, Canada. *Natural Resources Research* 15(2):85-102.
- Henderson PJ, McMartin I, Hall GE, Percival JB et Walker DA (1998) The chemical and physical characteristics of heavy metals in humus and till in the vicinity of the base metal smelter at Flin Flon, Manitoba, Canada. *Environmental Geology* 34(1):39-58.
- Hendry KR et Andersen MB (2013) The zinc isotopic composition of siliceous marine sponges: Investigating nature's sediment traps. *Chemical Geology* 354:33-41.

- Hindshaw RS, Reynolds BC, Wiederhold JG, Kiczka M, Kretzschmar R et Bourdon B (2013) Calcium isotope fractionation in alpine plants. *Biogeochemistry* 112(1-3):373-388.
- Hoefs J (2009) Theoretical and Experimental Principles. *Stable Isotope Geochemistry*, Springer Berlin Heidelberg. p 1-33.
- Hou X, Parent M, Savard MM, Tassé N, Bégin C et Marion J (2006) Lead concentrations and isotope ratios in the exchangeable fraction: tracing soil contamination near a copper smelter. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 6(2-3):229-236.
- Houben D, Sonnet P, Tricot G, Mattielli N, Couder E et Opfergelt S (2014) Impact of root-induced mobilization of zinc on stable Zn isotope variation in the soil-plant system. *Environmental Science and Technology* 48(14):7866-7873.
- Houle D, LaFlèche MR et Duchesne L (2008) Sequential extractions of elements in tree rings of balsam fir and white spruce. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 39(7-8):1138-1146.
- Hu X, Sun Y, Ding Z, Zhang Y, Wu J, Lian H et Wang T (2014) Lead contamination and transfer in urban environmental compartments analyzed by lead levels and isotopic compositions. *Environmental Pollution* 187:42-48.
- Jarvis P et Linder S (2000) Constraints to growth of boreal forests. *Nature* 405(6789):904-905.
- Jautzy J, Ahad JME, Gobeil C et Savard MM (2013) Century-long source apportionment of PAHs in athabasca oil sands region lakes using diagnostic ratios and compound-specific carbon isotope signatures. *Environmental Science and Technology* 47(12):6155-6163.
- Jenny H (1941) *Factors of soil formation - A system of quantitative pedology*. 191 p

- John SG et Conway TM (2014) A role for scavenging in the marine biogeochemical cycling of zinc and zinc isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 394:159-167.
- John SG, Geis RW, Saito MA et Boyle EA (2007) Zinc isotope fractionation during high-affinity and low-affinity zinc transport by the marine diatom *Thalassiosira oceanica*. *Limnology and Oceanography* 52(6):2710-2714.
- Johnson CM, Beard BL et Albarede F (2004) *Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes*. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Mineralogical Society of America, vol. 55. Washington. 454 p
- Johnson CM, Beard BL et Albarède F (2004) Overview and general concepts. in *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, p 1-24.
- Jouvin D, Louvat P, Juillot F, Maréchal C et Benedetti MF (2009) Zinc isotopic fractionation: Why organic matters. *Environmental Science and Technology* 43(15):5747-5754.
- Jouvin D, Weiss DJ, Mason TFM, Bravin MN, Louvat P, Zhao F, Ferec F, Hinsinger P et Benedetti MF (2012) Stable isotopes of Cu and Zn in higher plants: Evidence for Cu reduction at the root surface and two conceptual models for isotopic fractionation processes. *Environmental Science and Technology* 46(5):2652-2660.
- Juillot F, Maréchal C, Morin G, Jouvin D, Cacaly S, Telouk P, Benedetti MF, Ildefonse P, Sutton S, Guyot F et Brown GE (2011) Contrasting isotopic signatures between anthropogenic and geogenic Zn and evidence for post-depositional fractionation processes in smelter-impacted soils from Northern France. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75(9):2295-2308.
- Juillot F, Maréchal C, Ponthieu M, Cacaly S, Morin G, Benedetti M, Hazemann JL, Proux O et Guyot F (2008) Zn isotopic fractionation caused by sorption on

- goethite and 2-Line ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72(19):4886-4900.
- Kabata-Pendias A (2004) Soil–plant transfer of trace elements—an environmental issue. *Geoderma* 122(2–4):143-149.
- Kabata-Pendias A (2010a) Soils and Soil Processes. *Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition*, CRC Press. p 37-63.
- Kabata-Pendias A (2010b) Trace Elements in Plants. *Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition*, CRC Press. p 93-121.
- Kafantaris FCA et Borrok DM (2014) Zinc isotope fractionation during surface adsorption and intracellular incorporation by bacteria. *Chemical Geology* 366(0):42-51.
- Kardell L et Larsson J (1978) Lead and cadmium in oak tree rings (*Quercus robur* L). *Ambio* 7(3):117-121.
- Kelly EN, Schindler DW, Hodson PV, Short JW, Radmanovich R et Nielsen CC (2010) Oil sands development contributes elements toxic at low concentrations to the Athabasca River and its tributaries. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 107(37):16178-16183.
- Kelly EN, Short JW, Schindler DW, Hodson PV, Ma M, Kwan AK et Fortin BL (2009) Oil sands development contributes polycyclic aromatic compounds to the Athabasca River and its tributaries. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 106(52):22346-22351.
- Kersten M, Xiao T, Kreissig K, Brett A, Coles BJ et Rehkämper M (2014) Tracing anthropogenic thallium in soil using stable isotope compositions. *Environmental Science and Technology* 48(16):9030-9036.

- Kirchner P, Biondi F, Edwards R et McConnell JR (2008) Variability of trace metal concentrations in Jeffrey pine (*Pinus jeffreyi*) tree rings from the Tahoe Basin, California, USA. *Journal of Forest Research* 13(6):347-356.
- Komárek M, Ettler V, Chrastný V et Mihaljevič M (2008) Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environment International* 34(4):562-577.
- Lacaze E, Devaux A, Bruneau A, Bony S, Sherry J et Gagné F (2014) Genotoxic potential of several naphthenic acids and a synthetic oil sands process-affected water in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquatic Toxicology* 152(0):291-299.
- Landis MS, Pancras JP, Graney JR, Stevens RK, Percy KE et Krupa S (2012) Receptor Modeling of Epiphytic Lichens to Elucidate the Sources and Spatial Distribution of Inorganic Air Pollution in the Athabasca Oil Sands Region. in *Alberta Oil Sands: Energy, Industry and the Environment*, p 427-468.
- Leavitt SW (2010) Tree-ring C-H-O isotope variability and sampling. *Science of the Total Environment* 408(22):5244-5253.
- Leishman C, Widdup EE, Quesnel DM, Chua G, Gieg LM, Samuel MA et Muench DG (2013) The effect of oil sands process-affected water and naphthenic acids on the germination and development of *Arabidopsis*. *Chemosphere* 93(2):380-387.
- Lepp NW (1975) The potential of tree ring analysis for monitoring heavy metal pollution patterns. *Environmental Pollution* 9(1):49-61.
- Li SQ, Yang JL, Ruan XL et Zhang GL (2014) Atmospheric deposition of heavy metals and their impacts on soil environment in typical urban areas of Nanjing. *Zhongguo Huanjing Kexue/China Environmental Science* 34(1):22-29.
- Li X, Coles BJ, Ramsey MH et Thornton I (1995) Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES. *Chemical Geology* 124(1-2):109-123.

- Lister A, Nero V, Farwell A, Dixon DG et Van Der Kraak G (2008) Reproductive and stress hormone levels in goldfish (*Carassius auratus*) exposed to oil sands process-affected water. *Aquatic Toxicology* 87(3):170-177.
- Luckman BH (2010) Geoscience of climate and energy 6. tree rings as temperature proxies. *Geoscience Canada* 37(1):38-42.
- 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.
- Mackey BG, McKenney DW, Yang YQ, McMahon JP et Hutchinson MF (1996) Site regions revisited: A climatic analysis of Hills' site regions for the province of Ontario using a parametric method. *Canadian Journal of Forest Research* 26(3):333-354.
- Man R et Lieffers VJ (1997) Seasonal variations of photosynthetic capacities of white spruce (*Picea glauca*) and jack pine (*Pinus banksiana*) saplings. *Canadian Journal of Botany* 75(10):1766-1771.
- 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.
- Maréchal CN, Télouk P et Albarède F (1999) Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology* 156(1-4):251-273.
- Mason TFD, Weiss DJ, Horstwood M, Parrish RR, Russell SS, Mullane E et Coles BJ (2004a) High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry part 1. Spectral interferences and their correction. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 19(2):209-217.

- Mason TFD, Weiss DJ, Horstwood M, Parrish RR, Russell SS, Mullane E et Coles BJ (2004b) High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry Part 2. † Correcting for mass discrimination effects. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 19(2):218-226.
- Matthies R, Krahé L et Blowes DW (2014) Zinc stable isotope fractionation upon accelerated oxidative weathering of sulfidic mine waste. *Science of the Total Environment* 487(1):97-101.
- Mattielli N, Petit JCJ, Deboudt K, Flament P, Perdrix E, Taillez A, Rimetz-Planchon J et Weis D (2009) Zn isotope study of atmospheric emissions and dry depositions within a 5 km radius of a Pb–Zn refinery. *Atmospheric Environment* 43(6):1265-1272.
- Matusiewicz H (1985) Tree ring wood analysis after hydrogen peroxide pressure decomposition with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and electrothermal vaporization. *Analytical Chemistry* 57(2):406-411.
- McCarroll D et Loader NJ (2004) Stable isotopes in tree rings. *Quaternary Science Reviews* 23(7-8):771-801.
- Meerts P (2002) Mineral nutrient concentrations in sapwood and heartwood: A literature review. *Annals of Forest Science* 59(7):713-722.
- Mihaljevič M, Ettler V, Šebek O, Sracek O, Kříbek B, Kyncl T, Majer V et Veselovský F (2011) Lead isotopic and metallic pollution record in tree rings from the copperbelt mining-smelting area, Zambia. *Water Air Soil Pollut* 216(1-4):657-668.
- 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 Soil Pollut* 188(1-4):311-321.

- Miller H, Croudace IW, Bull JM, Cotterill CJ, Dix JK et Taylor RN (2014) A 500 year sediment lake record of anthropogenic and natural inputs to windermere (English Lake District) using double-spike lead isotopes, radiochronology, and sediment microanalysis. *Environmental Science and Technology* 48(13):7254-7263.
- Mohan JE, Cowden CC, Baas P, Dawadi A, Frankson PT, Helmick K, Hughes E, Khan S, Lang A, Machmuller M, Taylor M et Witt CA (2014) Mycorrhizal fungi mediation of terrestrial ecosystem responses to global change: Mini-review. *Fungal Ecology* 10(1):3-19.
- Momoshima N et Bondietti EA (1990) Cation binding in wood: applications to understanding historical changes in divalent cation availability to red spruce. *Canadian Journal of Forest Research* 20(12):1840-1849.
- 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. *La dendroécologie - Principes, méthodes et applications*. p 415-436.
- Moynier F, Pichat S, Pons ML, Fike D, Balter V et Albarède F (2009) Isotopic fractionation and transport mechanisms of Zn in plants. *Chemical Geology* 267(3-4):125-130.
- Musial G, Reynaud JY, Gingras MK, Féliès H, Labourdette R et Parize O (2012) Subsurface and outcrop characterization of large tidally influenced point bars of the Cretaceous McMurray Formation (Alberta, Canada). *Sedimentary Geology* 279:156-172.
- Nie M, Pendall E, Bell C et Wallenstein MD (2014) Soil aggregate size distribution mediates microbial climate change feedbacks. *Soil Biology and Biochemistry* 68:357-365.

- Noble RRP et Stanley CR (2009) Traditional and novel geochemical extractions applied to a Cu Zn soil anomaly: A quantitative comparison of exploration accuracy and precision. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 9(2):159-172.
- Nöthling JO, Du Toit JS et Myburgh JG (2014) Lead isotope ratios in bone ash of blesbok (*Damaliscus pygargus phillipsi*): A means of screening for the accumulation of contaminants from uraniumiferous rocks. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 49(11):1251-1257.
- 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.
- Office Nationale de l'Énergie (ONÉ) (2000) *Les sables bitumineux du Canada: Perspectives de l'offre et du marché jusqu'en 2015*. <https://www.neb-one.gc.ca/clf-nsi/rnrgynfmtn/nrgyrprt/lsnd/lsnd-fra.html>
- Office Nationale de l'Énergie (ONÉ) (2004) *Les sables bitumineux du Canada: Perspectives et défis jusqu'en 2015*. <https://www.neb-one.gc.ca/clf-nsi/rnrgynfmtn/nrgyrprt/lsnd/lsnd-fra.html>
- Office Nationale de l'Énergie (ONÉ) (2006) *Les sables bitumineux du Canada - Perspectives et défis jusqu'en 2015: Mise à jour*. <https://www.neb-one.gc.ca/clf-nsi/rnrgynfmtn/nrgyrprt/lsnd/lsnd-fra.html>
- Ok YS, Chang SX et Feng YS (2007) Sensitivity to Acidification of Forest Soils in Two Watersheds with Contrasting Hydrological Regimes in the Oil Sands Region of Alberta. *Pedosphere* 17(6):747-757.
- Opfergelt S, Burton KW, Georg RB, West AJ, Guicharnaud RA, Sigfusson B, Siebert C, Gislason SR et Halliday AN (2014) Magnesium retention on the soil exchange

complex controlling Mg isotope variations in soils, soil solutions and vegetation in volcanic soils, Iceland. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 125:110-130.

Pallardy SG (2008) Chapter 10 - Mineral Nutrition. *Physiology of Woody Plants (Third Edition)*, Pallardy SG (Édit.) Academic Press, San Diego. p 255-285.

Patrick GJ et Farmer JG (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.

Peel K, Weiss DJ et Sigg L (2009) Zinc isotope composition of settling particles as a proxy for biogeochemical processes in lakes: Insights from the eutrophic Lake Greifen, Switzerland. *Limnol Oceanogr* 54(5):1699-1708.

Pérez Rodríguez N, Langella F, Rodushkin I, Engström E, Kothe E, Alakangas L et Öhlander B (2014) The role of bacterial consortium and organic amendment in Cu and Fe isotope fractionation in plants on a polluted mine site. *Environmental Science and Pollution Research* 21(11):6836-6844.

Petit JCJ, de Jong J, Chou L et Mattielli N (2008) Development of Cu and Zn isotope MC-ICP-MS measurements: Application to suspended particulate matter and sediments from the scheldt estuary. *Geostandards and Geoanalytical Research* 32(2):149-166.

Pokrovsky OS, Viers J et Freydier R (2005) Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science* 291(1):192-200.

Pollet I et Bendell-Young LI (2000) Amphibians as indicators of wetland quality in wetlands formed from oil sands effluent. *Environmental Toxicology and Chemistry* 19(10):2589-2597.

- Poszwa A, Wickman T, Dambrine E, Ferry B, Dupouey JL, Helle G, Schleser G et Breda N (2003) A retrospective isotopic study of spruce decline in the Vosges mountains (France). *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 3(1):201-222.
- Prapaipong P, Enssle CW, Morris JD, Shock EL et Lindvall RE (2008) Rapid transport of anthropogenic lead through soils in southeast Missouri. *Applied Geochemistry* 23(8):2156-2170.
- Proemse BC, Mayer B et Fenn ME (2012) Tracing industrial sulfur contributions to atmospheric sulfate deposition in the Athabasca oil sands region, Alberta, Canada. *Applied Geochemistry* 27(12):2425-2434.
- Rajkumar M, Prasad MNV, Swaminathan S et Freitas H (2013) Climate change driven plant-metal-microbe interactions. *Environment International* 53:74-86.
- Rehkämper M, Schönbacher M et Stirling CH (2001) Multiple collector ICP-MS: Introduction to instrumentation, measurement techniques and analytical capabilities. *Geostandards Newsletter* 25(1):23-40.
- Richardson JB, Friedland AJ, Kaste JM et Jackson BP (2014) Forest floor lead changes from 1980 to 2011 and subsequent accumulation in the mineral soil across the northeastern United States. *Journal of Environmental Quality* 43(3):926-935.
- Robitaille G (1981) Heavy-metal accumulation in the annual rings of balsam fir *Abies balsamea* (L.) Mill. *Environmental Pollution Series B: Chemical and Physical* 2(3):193-202.
- Rodushkin I, Stenberg A, Andrén H, Malinovsky D et Baxter DC (2004) Isotopic Fractionation during Diffusion of Transition Metal Ions in Solution. *Analytical Chemistry* 76(7):2148-2151.
- Rolfe GL (1974) Lead distribution in tree rings. *Forest Science* 20(3):283-286.

- Rossi S, Deslauriers A, Griçar J, Seo JW, Rathgeber CBK, Anfodillo T, Morin H, Levanic T, Oven P et Jalkanen R (2008) Critical temperatures for xylogenesis in conifers of cold climates. *Global Ecology and Biogeography* 17(6):696-707.
- Rousset D, Henderson GM et Shaw S (2004) Cu and Zn isotope fractionation during sorption experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68(11):Supplement A360.
- Ryan BM, Kirby JK, Degryse F, Harris H, McLaughlin MJ et Scheiderich K (2013) Copper speciation and isotopic fractionation in plants: Uptake and translocation mechanisms. *New Phytologist* 199(2):367-378.
- Saint-Laurent D, St-Laurent J, Duplessis P et Lavoie L (2010) Isotopic record of lead contamination in alluvial soils and tree rings on recent floodplains (Southern Québec, Canada). *Water Air Soil Pollut* 209(1-4):451-466.
- Sandhu HS et Blower L (1986) Acid-forming emissions in Alberta, Canada. *Environmental Management* 10(5):689-695.
- Sangster DF, Outridge PM et Davis WJ (2000) Stable lead isotope characteristics of lead ore deposits of environmental significance. *Environmental Reviews* 8(2):115-147.
- Savard MM (2010) Tree-ring stable isotopes and historical perspectives on pollution - An overview. *Environmental Pollution* 158(6):2007-2013.
- Savard MM, Ahad JME, Gammon P, Calderhead AI, Rivera A, Martel R, Klebek M, Headley JV, Lefebvre R, Welsh B, Smirnoff A, Pakdel H, Benoit N, Liao S, Jautzy J, Gagnon C, Vaive J, Girard I et Peru K (2012) *A local test study distinguishes natural from anthropogenic groundwater contaminants near an Athabasca oil sands mining operation. Geological Survey of Canada, Open File 7195. 140 p*

- Savard MM, Bégin C et Marion J (2014) Modelling carbon isotopes in spruce trees reproduces air quality changes due to oil sands operations. *Ecological Indicators* 45:1-8.
- Savard MM, Bégin C, Parent M, Marion J et Smirnoff 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.
- Schmitt AD, Vigier N, Lemarchand D, Millot R, Stille P et Chabaux F (2012) Processes controlling the stable isotope compositions of Li, B, Mg and Ca in plants, soils and waters: A review. *Comptes Rendus - Geoscience* 344(11-12):704-722.
- Schultz TP et Nicholas DD (2002) Development of environmentally-benign wood preservatives based on the combination of organic biocides with antioxidants and metal chelators. *Phytochemistry* 61(5):555-560.
- Schweingruber FH (1996) *Tree rings and Environment. Dendroecology*. 609 p
- Semlali RM, van Oort F, Loubet M et Denaix L (2000) La composition isotopique du plomb : un outil privilégié pour l'estimation de la distribution du plomb anthropique et naturel dans les sols. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* 331(9):595-600.
- Shaheen SM, Tsadilas CD et Rinklebe J (2013) A review of the distribution coefficients of trace elements in soils: influence of sorption system, element characteristics, and soil colloidal properties. *Adv Colloid Interface Sci* 201-202:43-56.
- Shiel AE, Weis D, Cossa D et Orians KJ (2013) Determining provenance of marine metal pollution in French bivalves using Cd, Zn and Pb isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 121:155-167.

- Sivry Y, Riotte J, Sonke JE, Audry S, Schäfer J, Viers J, Blanc G, Freydier R et Dupré B (2008a) Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters The Riou Mort-Lot River system. *Chemical Geology* 255(3-4):295-304.
- Sivry Y, Riotte J, Sonke JE, Audry S, Schäfer J, Viers J, Blanc G, Freydier R et Dupré B (2008b) Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters The Riou Mort–Lot River system. *Chemical Geology* 255(3–4):295-304.
- Skierszkan EK, Irvine G, Doyle JR, Kimpe LE et Blais JM (2013) Is there widespread metal contamination from in-situ bitumen extraction at Cold Lake, Alberta heavy oil field? *Science of the Total Environment* 447:337-344.
- Smolders E, Versieren L, Shuofei D, Mattielli N, Weiss D, Petrov I et Degryse F (2013) Isotopic fractionation of Zn in tomato plants suggests the role of root exudates on Zn uptake. *Plant and Soil* 370(1-2):605-613.
- Sonke JE, Sivry Y, Viers J, Freydier R, Dejonghe L, André L, Aggarwal JK, Fontan F et Dupré B (2008) Historical variations in the isotopic composition of atmospheric zinc deposition from a zinc smelter. *Chemical Geology* 252(3-4):145-157.
- Spiro B, Weiss DJ, Purvis OW, Mikhailova I, Williamson BJ, Coles BJ et Udachin V (2004) Lead isotopes in lichen transplants around a Cu smelter in Russia determined by MC-ICP-MS reveal transient records of multiple sources. *Environmental Science and Technology* 38(24):6522-6528.
- Stille P, Schmitt AD, Labolle F, Pierret MC, Gangloff S, Cobert F, Lucot E, Guéguen F, Brioschi L, Steinmann M et Chabaux F (2012) The suitability of annual tree growth rings as environmental archives: Evidence from Sr, Nd, Pb and Ca isotopes in spruce growth rings from the Strengbach watershed. *Comptes Rendus - Geoscience* 344(5):297-311.
- Sturges WT et Barrie LA (1987) Lead 206/207 isotope ratios in the atmosphere of North America as tracers of US and Canadian emissions. *Nature* 329(6135):144-146.

- Su P, Granholm K, Pranovich A, Harju L, Holmbom B et Ivaska A (2012) Metal ion sorption to birch and spruce wood. *BioResources* 7(2):2141-2155.
- Sucharová J, Suchara I, Holá M et Reimann C (2014) Contemporary lead concentration and stable lead isotope ratio distribution in forest moss across the Czech Republic. *Applied Geochemistry* 40:51-60.
- 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.
- Tang YT, Cloquet C, Sterckeman T, Echevarria G, Carignan J, Qiu RL et Morel JL (2012) Fractionation of stable zinc isotopes in the field-grown zinc hyperaccumulator *Noccaea caerulescens* and the zinc-tolerant plant *silene vulgaris*. *Environmental Science and Technology* 46(18):9972-9979.
- Thapalia A, Borrok DM, Van Metre PC, Musgrove M et Landa ER (2010) Zn and Cu Isotopes as Tracers of Anthropogenic Contamination in a Sediment Core from an Urban Lake. *Environmental Science & Technology* 44(5):1544-1550.
- Tierney GL, Fahey TJ, Groffman PM, Hardy JP, Fitzhugh RD et Driscoll CT (2001) Soil freezing alters fine root dynamics in a northern hardwood forest. *Biogeochemistry* 56(2):175-190.
- Tommasini S, Davies GR et Elliott T (2000) Lead isotope composition of tree rings as bio-geochemical tracers of heavy metal pollution: A reconnaissance study from Firenze, Italy. *Applied Geochemistry* 15(7):891-900.
- Total (2013) Les techniques de production. <http://www.total.com/fr/energies-savoir-faire/petrole-gaz/exploration-production/secteurs-strategiques/huiles-extra-lourdes/focus-sables-bitumineux/les-sables-bitumineux-du-canada/les-techniques-de-production>

- Toutain JP, Sonke JE, Munoz M, Nonell A, Polvé M, Viers J, Freydier R, Sortino F, Joron JL et Sumarti S (2008) Evidence for Zn isotopic fractionation at Merapi volcano. *Chemical Geology* 253(1–2):74-82.
- Urakawa R, Shibata H, Kuroiwa M, Inagaki Y, Tateno R, Hishi T, Fukuzawa K, Hirai K, Toda H, Oyanagi N, Nakata M, Nakanishi A, Fukushima K, Enoki T et Suwa Y (2014) Effects of freeze-thaw cycles resulting from winter climate change on soil nitrogen cycling in ten temperate forest ecosystems throughout the Japanese archipelago. *Soil Biology and Biochemistry* 74:82-94.
- Van Heghe L, Engström E, Rodushkin I, Cloquet C et Vanhaecke F (2012) Isotopic analysis of the metabolically relevant transition metals Cu, Fe and Zn in human blood from vegetarians and omnivores using multi-collector ICP-mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 27(8):1327-1334.
- Vanek A, Chrastný V, Teper L, Cabala J, Penížek V et Komárek M (2011) Distribution of thallium and accompanying metals in tree rings of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) from a smelter-affected area. *Journal of Geochemical Exploration* 108(1):73-80.
- Viers J, Oliva P, Nonell A, Gélabert A, Sonke JE, Freydier R, Gainville R et Dupré B (2007) Evidence of Zn isotopic fractionation in a soil-plant system of a pristine tropical watershed (Nsimi, Cameroon). *Chemical Geology* 239(1-2):124-137.
- Violante A, Cozzolino V, Perelomov L, Caporale AG et Pigna M (2010) Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 10(3):268-292.
- Von Blanckenburg F, Von Wirén N, Guelke M, Weiss DJ et Bullen TD (2009) Fractionation of metal stable isotopes by higher plants. *Elements* 5(6):375-380.
- Walraven N, van Os BJH, Klaver G, Middelburg JJ et Davies GR (2014) Reconstruction of historical atmospheric Pb using Dutch urban lake sediments: A Pb isotope study. *Science of the Total Environment* 484(1):185-195.

- Ward NI, Brooks RR et Reeves RD (1974) Effect of lead from motor-vehicle exhausts on trees along a major thoroughfare in Palmerston North, New Zealand. *Environmental Pollution* (1970) 6(2):149-158.
- Water Monitoring Data Review Committee (WMDRC) (2011) Evaluation of four reports on contamination of the Athabasca River System by oil sands operations: Committee members: Dillon, P., Dixon, G., Driscoll, C., Geisy, J., Hurlbert, S., and Nriagu, J.55.
- Watmough SA (1997) An evaluation of the use of dendrochemical analyses in environmental monitoring. *Environmental Reviews* 5(3-4):181-201.
- Watmough SA, Hughes RJ et Hutchinson TC (1999a) 206Pb/207Pb Ratios in Tree Rings as Monitors of Environmental Change. *Environmental Science & Technology* 33(5):670-673.
- Watmough SA et Hutchinson TC (1999) Change in the dendrochemistry of sacred fir close to Mexico City over the past 100 years. *Environmental Pollution* 104(1):79-88.
- Watmough SA et Hutchinson TC (2002) Historical changes in lead concentrations in tree-rings of sycamore, oak and Scots pine in north-west England. *Science of the Total Environment* 293(1-3):85-96.
- Watmough SA, Hutchinson TC et Evans RD (1999b) The distribution of 67Zn and 207Pb applied to white spruce foliage at ambient concentrations under different pH regimes. *Environmental and Experimental Botany* 41(1):83-92.
- Watmough SA, Whitfield CJ et Fenn ME (2014) The importance of atmospheric base cation deposition for preventing soil acidification in the Athabasca Oil Sands Region of Canada. *Science of the Total Environment* 493:1-11.

- Weiss DJ, Boye K, Caldelas C et Fendorf S (2014) Zinc isotope fractionation during early dissolution of biotite granite. *Soil Science Society of America Journal* 78(1):171-179.
- Weiss DJ, Mason TFD, Zhao FJ, Kirk GJD, Coles BJ et Horstwood MSA (2005) Isotopic discrimination of zinc in higher plants. *New Phytologist* 165(3):703-710.
- Weiss DJ, Rehkämper M, Schoenberg R, McLaughlin M, Kirby J, Campbell PGC, Arnold T, Chapman J, Peel K et Gioia S (2008) Application of nontraditional stable-isotope systems to the study of sources and fate of metals in the environment. *Environmental Science and Technology* 42(3):655-664.
- Whitfield CJ, Aherne J, Watmough SA et McDonald M (2010) Estimating the sensitivity of forest soils to acid deposition in the Athabasca Oil Sands Region, Alberta. *Journal of Limnology* 69(Suppl. 1):201-208.
- Wiklund JA, Hall RI, Wolfe BB, Edwards TWD, Farwell AJ et Dixon DG (2012) Has Alberta oil sands development increased far-field delivery of airborne contaminants to the Peace-Athabasca Delta? *Science of the Total Environment* 433:379-382.
- Wiseman SB, Anderson JC, Liber K et Giesy JP (2013) Endocrine disruption and oxidative stress in larvae of *Chironomus dilutus* following short-term exposure to fresh or aged oil sands process-affected water. *Aquatic Toxicology* 142–143:414-421.
- Witte KM, Wanty RB et Ridley WI (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.
- Xu Y, Sun Q, Yi L, Yin X, Wang A, Li Y et Chen J (2014) The source of natural and anthropogenic heavy metals in the sediments of the Minjiang River Estuary (SE China): Implications for historical pollution. *Science of the Total Environment* 493:729-736.

- Yu KF, Kamber BS, Lawrence MG, Greig A et Zhao JX (2007) High-precision analysis on annual variations of heavy metals, lead isotopes and rare earth elements in mangrove tree rings by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 255(2):399-408.
- Zaborska A (2014) Anthropogenic lead concentrations and sources in Baltic Sea sediments based on lead isotopic composition. *Marine Pollution Bulletin* 85(1):99-113.
- Zeng H, Wu J et Liu W (2014) Two-century sedimentary record of heavy metal pollution from Lake Sayram: A deep mountain lake in central Tianshan, China. *Quaternary International* 321:125-131.
- Zhao Y, Vance D, Abouchami W et de Baar HJW (2014) Biogeochemical cycling of zinc and its isotopes in the Southern Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 125:653-672.
- Zhou S, Huang H et Liu Y (2008) Biodegradation and origin of oil sands in the western Canada sedimentary basin. *Petroleum Science* 5(2):87-94.
- Zhu XK, Guo Y, Williams RJP, O'Nions RK, Matthews A, Belshaw NS, Canters GW, de Waal EC, Weser U, Burgess BK et Salvato B (2002) Mass fractionation processes of transition metal isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 200(1-2):47-62.
- Zuna M, Mihaljevič M, Šebek O, Ettler V, Handley M, Navrátil T et Goliáš V (2011) Recent lead deposition trends in the Czech Republic as recorded by peat bogs and tree rings. *Atmospheric Environment* 45(28):4950-4958.

Annexes

A Protocole de traitement des échantillons de bois

Tableau A.1 Étapes à suivre pour analyser les rapports isotopiques du Pb à faibles concentrations et les rapports isotopiques du Zn

Tableau A.1 Étapes à suivre pour analyser les rapports isotopiques du Pb à faibles concentrations et les rapports isotopiques du Zn

Étapes	Matériels/Instruments	Descriptions/Précautions
Prélèvements sur les galettes	<ul style="list-style-type: none"> - Sableuse stationnaire - Scie électrique à ruban 	<ul style="list-style-type: none"> - Sabler les galettes pour rendre les cernes visibles - Prélever 4 sections - Rincer abondamment la lame avec de l'éthanol puis de l'eau Milli-Q à chaque nouvelle galette
Séparation des cernes	<ul style="list-style-type: none"> - Hotte à flux laminaire - Planche en Teflon® - Lames de rasoir - Tubes de 50 ml 	<ul style="list-style-type: none"> - Rincer les tubes avec de l'eau Milli-Q puis faire sécher sous la hotte - Rincer abondamment la planche et les mains avec de l'eau Milli-Q entre chaque arbre - Rincer chaque lame de rasoir avec de l'éthanol puis de l'eau Milli-Q. Également rincer la lame avec de l'eau Milli-Q entre chaque arbre - Retirer la surface de chaque section qui a été en contact avec la scie à ruban, avec une lame de rasoir - Toujours utiliser du papier Kimwipes® pour essuyer - Découper les cernes suivant la résolution souhaitée - Idéalement faire cette étape dans une salle blanche
Peser des échantillons	<ul style="list-style-type: none"> - Pince recouverte d'un film en Teflon® 	<ul style="list-style-type: none"> - Constituer des échantillons de 2 g (0,5 g/arbre) à l'aide de la pince dans une salle blanche idéalement
Digestion	<ul style="list-style-type: none"> - Creusets en porcelaine - Bêchers en Teflon® - Four - Papier pour peser - HNO₃, HCl et HF - Plaque chauffante - Tubes de 50 ml 	<ul style="list-style-type: none"> - Remplir les tubes avec 5% d'acide HNO₃, laisser sur le comptoir pendant la nuit puis rincer à l'eau Milli-Q et sécher sous une hotte - Rincer légèrement les creusets avec de l'eau Milli-Q à chaque utilisation - Rincer abondamment les bêchers - Toujours utiliser du papier Kimwipes® pour essuyer - Placer les échantillons dans les creusets puis au four pour les réduire en cendre (250°C pour 45 min puis augmenter la température jusqu'à 450°C puis garder à 450°C pendant 16h)

		<ul style="list-style-type: none"> - Transférer les cendres de chaque échantillon à l'aide de papier pour peser dans le bécher - Rincer le creuset avec de l'eau Milli-Q puis transvaser dans le bécher - Ajouter 1 ml de HNO₃ puis évaporer le tout sur la plaque chauffante à 200°C - Ajouter 1 ml de HNO₃, 1 ml de HCl et 1 ml de HF puis évaporer jusqu'à sec - Récupérer le résidu avec ~ 5 ml d'eau Milli-Q puis transférer dans un tube - Compléter le volume avec de l'eau Milli-Q jusqu'à 40 ml - Idéalement faire cette étape dans une salle blanche
Analyse [Pb], [Zn] et isotopes Pb	- ICP-MS	<ul style="list-style-type: none"> - Optimisation de l'instrument - Technique <i>Sample-standard bracketing</i> pour corriger le biais de masse - Faire cette étape dans une salle blanche
Purification	<ul style="list-style-type: none"> - Colonnes échangeuses d'anions - HCl à 7M, 2M et 0,1M, HNO₃ à 0,5M - Bêchers en Teflon® - Savillex PFA® 	<ul style="list-style-type: none"> - Laver les bêchers et les Savillex dans 2 bains de HCl puis HNO₃ pendant 24h respectivement puis rincer à l'eau Milli-Q - Calculer le volume de solution à injecter dans la colonne en fonction de la concentration de Zn - Transférer le volume désiré à partir du tube de solution dans un bécher - Évaporer l'échantillon sur une plaque chauffante à 100°C - Reprendre l'échantillon dans 1 ml de HCl 7M - suspendre la résine avec de l'eau Milli-Q - Conditionner la résine avec 7 ml de HCl 7M - Injecter l'échantillon - Éluer la matrice avec 6 ml de HCl 7M - Éluer le Cu+Fe avec 15 ml de HCl 2M - Collecter le Zn avec 10 ml de HCl 0,1M dans un Savillex - Laver la résine avec 2 fois 5 ml de HNO₃ 0,5M - Évaporer l'échantillon sur une plaque chauffante à 100°C - Reprendre à reflux avec 1 ml de HNO₃

		concentré pour la nuit puis évaporer à sec - Reprendre dans 1 ml de HNO ₃ 0,5M - Faire cette étape dans une salle blanche
Analyse isotopes Zn	- ICP-MS-MC	- Optimisation de l'instrument - Technique <i>Sample-standard bracketing</i> pour corriger le biais de masse - Faire cette étape dans une salle blanche

B Résultats des mesures des cernes

Figure B.1 Largeur de cerne (A) et accroissement de la surface terrière (B) indicés des 17 arbres échantillonnés au site 2

Figure B.2 Comparaison des largeurs de cernes indicées (A) et des accroissements de surface terrières indicés (B) des 17 arbres utilisés en dendrochronologie (courbe bleue) avec les 4 arbres utilisés pour la dendrogéochimie (courbe bordeaux) au site 2

Figure B.3 Largeur de cerne (A) et accroissement de la surface terrière (B) indicés des 17 arbres échantillonnés au site 3

Figure B.4 Comparaison des largeurs de cernes indicées (A) et accroissements de surface terrières indicés (B) des 17 arbres utilisés en dendrochronologie (courbe verte) avec les 4 arbres utilisés pour la dendrogéochimie (courbe orange) au site 3

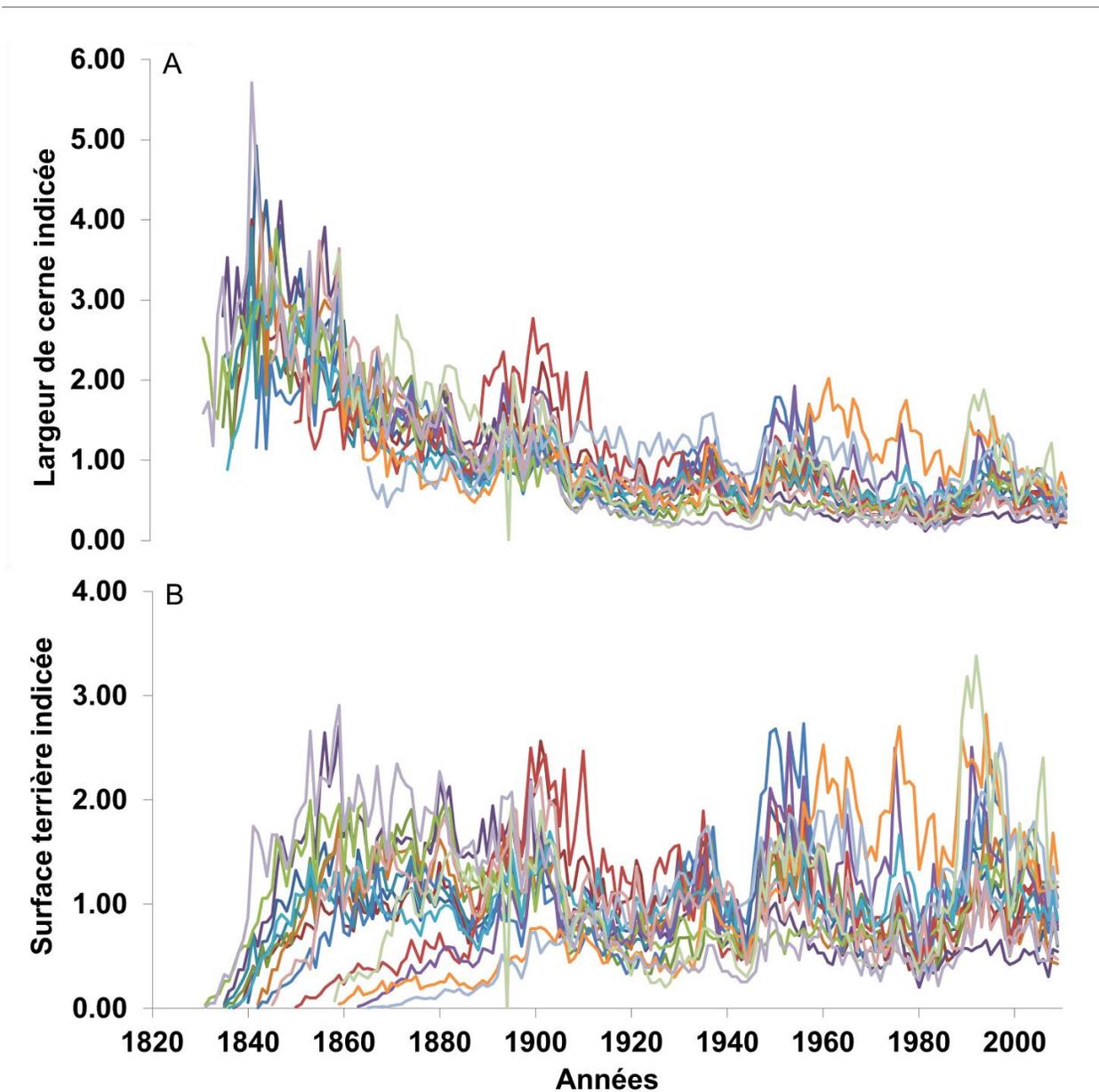


Figure B.1 Largeur de cerne (A) et accroissement de la surface terrière (B) indicés des 17 arbres échantillonnés au site 2

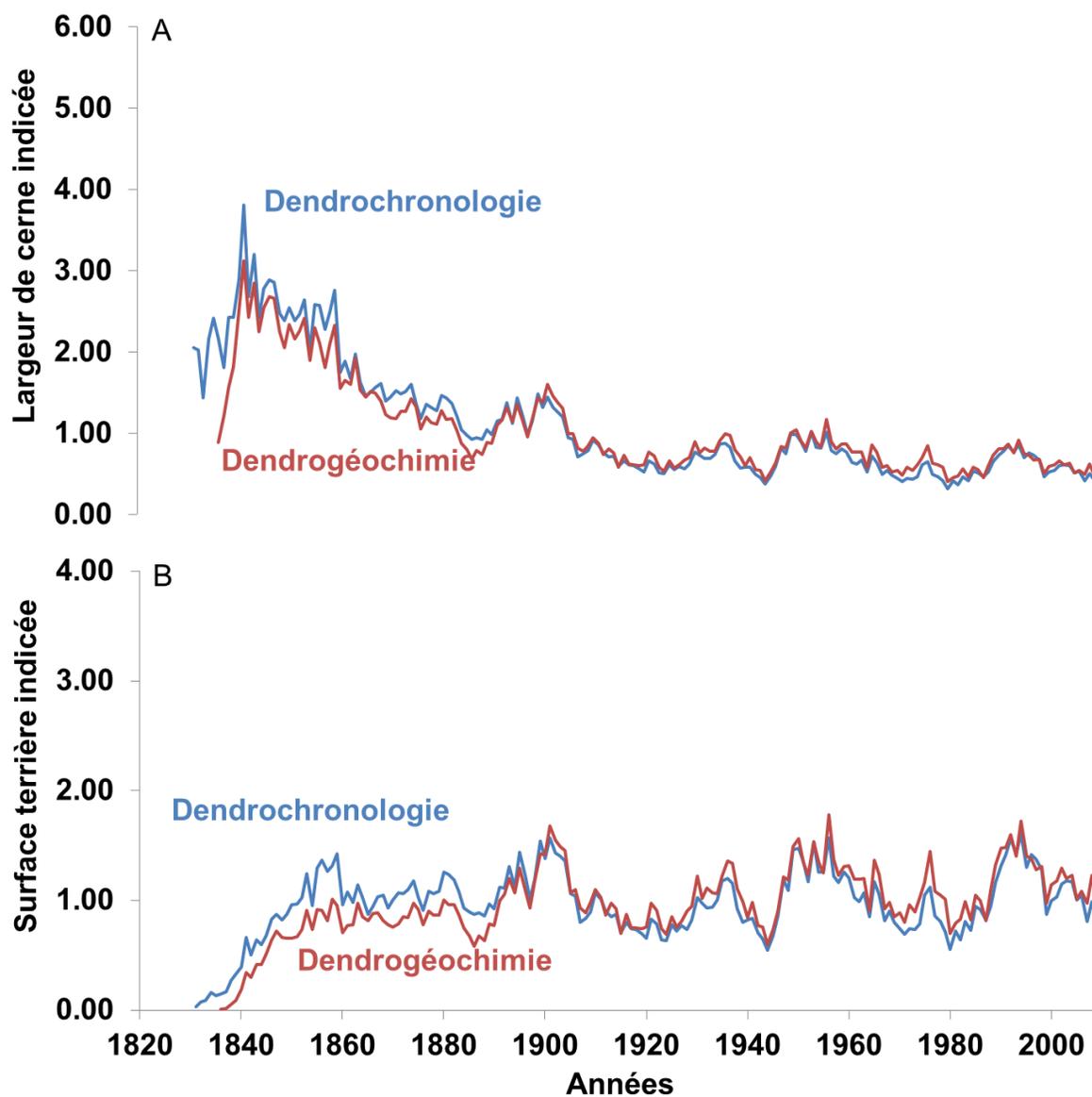


Figure B.2 Comparaison des largeurs de cernes indicées (A) et des accroissements de surface terrière indicés (B) des 17 arbres utilisés en dendrochronologie (courbe bleue) avec les 4 arbres utilisés pour la dendrogéochimie (courbe bordeaux) au site 2

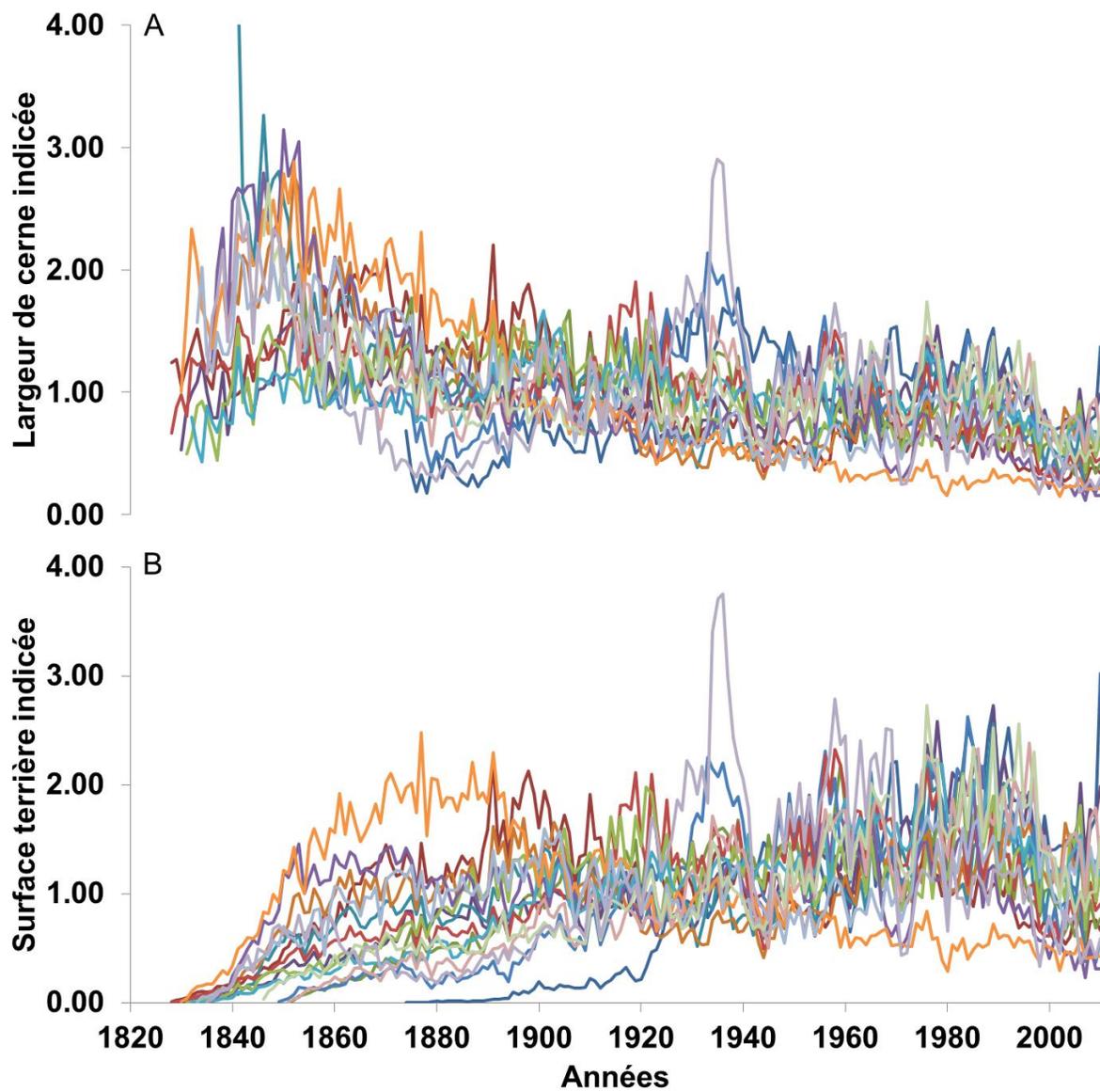


Figure B.3 Largeur de cerne (A) et accroissement de la surface terrière (B) indicés des 17 arbres échantillonnés au site 3

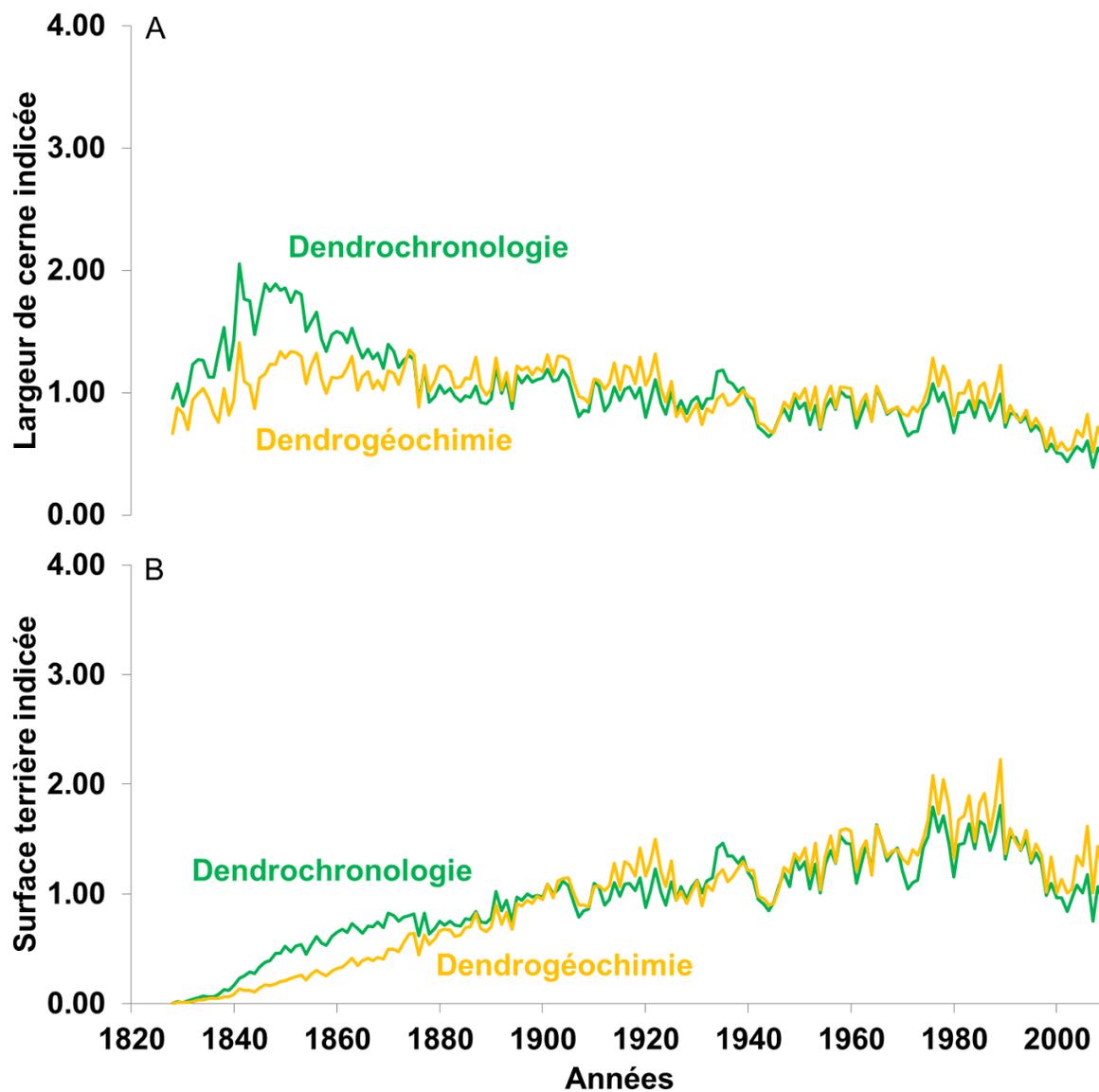


Figure B.4 Comparaison des largeurs de cernes indicées (A) et accroissements de surface terrière indicés (B) des 17 arbres utilisés en dendrochronologie (courbe verte) avec les 4 arbres utilisés pour la dendrogéochimie (courbe orange) au site 3

C Résultats des analyses obtenues pour les cernes de croissance des arbres

Tableau C.1 Concentrations des éléments métalliques dans les cernes de croissance des épinettes blanches du site 2

Tableau C.2 Valeurs des rapports isotopiques du zinc dans les cernes de croissance des épinettes blanches du site 2

Tableau C.3 Concentrations des éléments métalliques dans les cernes de croissance des épinettes blanches du site 3

Tableau C.4 Valeurs des rapports isotopiques du plomb dans les cernes de croissance des épinettes blanches du site 3

Tableau C.5 Valeurs des rapports isotopiques du zinc dans les cernes de croissance des épinettes blanches du site 3

Tableau C.6 Valeurs des rapports isotopiques et des concentrations du zinc dans les cernes de croissance des 4 arbres combinés et individuels du site 3

Tableau C.1 Concentrations des éléments métalliques dans les cernes de croissance des épinettes blanches du site 2

Années	[Al] (ppm)	[Ca] (ppm)	[Cu] (ppm)	[Fe] (ppm)	[K] (ppm)	[Mg] (ppm)	[Mn] (ppm)	[P] (ppm)	[Pb] (ppb)	[Zn] (ppm)
1877	0.25	838.52	0.390	0.56	200	59.9	6.22	1.9	0.68	6.89
1881	0.24	869.49	0.413	0.58	212	64.5	6.51	2.1	2.36	7.41
1885	0.25	838.16	0.342	0.51	209	62.5	6.20	2.0	0.75	7.36
1889	0.29	816.87	0.370	0.53	204	61.6	6.34	2.1	1.07	7.31
1893	0.25	801.37	0.366	0.54	197	60.4	5.72	2.1	0.71	6.86
1897	0.25	782.77	0.369	0.61	198	58.3	5.88	1.9	0.95	6.95
1901	0.27	829.85	0.361	0.63	199	63.1	5.97	2.0	1.13	7.16
1905	0.26	797.97	0.317	0.57	198	59.6	5.81	2.0	1.03	7.06
1909	0.26	785.64	0.298	0.52	194	61.7	6.10	2.0	1.07	7.05
1913	0.56	765.91	0.297	0.54	191	59.8	5.98	2.0	0.82	7.09
1917	0.24	769.66	0.310	0.57	193	60.4	5.84	1.9	0.77	7.06
1921	0.23	719.87	0.305	0.57	174	56.7	5.62	1.7	0.93	6.87
1925	0.25	773.55	0.341	0.58	189	58.8	6.40	1.9	0.82	7.15
1929	0.30	762.28	0.379	0.61	184	59.0	6.08	2.1	0.78	7.11
1933	0.28	743.92	0.353	0.64	187	59.1	6.49	2.1	2.57	6.86
1937	0.23	752.84	0.355	0.64	188	60.8	6.75	2.0	1.19	6.90
1941	0.25	775.06	0.365	0.64	196	63.0	7.64	3.0	1.08	7.86
1945	0.27	769.41	0.353	0.59	188	62.5	7.23	2.3	1.41	7.07
1949	0.33	740.12	0.379	0.56	194	61.1	7.96	2.1	1.08	7.33
1951	0.32	764.62	0.385	0.87	188	61.5	7.69	2.3	1.03	6.99
1953	0.30	747.37	0.374	0.58	193	59.9	7.77	2.7	1.32	7.04
1955	0.29	723.00	0.336	0.55	208	61.8	7.95	3.3	1.61	6.82
1957	0.30	724.47	0.348	0.60	231	61.4	7.81	6.3	1.03	6.71

1959	0.33	746.96	0.362	0.63	257	62.8	8.43	10.8	1.22	6.87
1961	0.39	759.92	0.391	0.77	286	63.7	8.87	16.0	1.06	7.26
1963	0.44	780.72	0.426	0.86	299	56.1	8.96	17.0	1.14	7.22
1965	0.47	817.27	0.422	0.88	320	58.4	9.01	18.9	1.21	7.37
1967	0.41	829.81	0.437	0.87	321	56.1	8.49	21.2	1.38	7.31
1969	0.50	803.07	0.403	0.93	314	53.3	8.38	19.1	1.28	6.91
1971	0.53	828.57	0.464	1.01	345	52.1	8.39	23.2	1.25	7.45
1973	0.45	739.06	0.432	0.96	313	45.4	7.05	21.6	2.06	6.42
1975	0.47	808.31	0.475	1.06	350	47.8	7.68	25.0	1.43	7.15
1977	0.59	863.31	0.509	1.35	378	48.7	8.49	28.3	1.18	7.61
1979	0.42	796.75	0.484	1.33	387	45.5	7.99	32.0	1.44	7.51
1981	0.46	777.10	0.525	1.34	380	41.9	7.39	32.8	1.38	6.88
1983	0.43	783.85	0.517	1.40	396	41.8	7.36	35.9	1.22	6.94
1985	0.43	788.93	0.567	1.55	421	40.6	7.48	40.2	1.33	6.79
1987	0.42	712.81	0.559	1.59	423	39.0	7.13	38.8	1.67	6.35
1989	0.42	716.45	0.617	1.72	462	39.5	7.24	46.4	1.61	6.48
1991	0.42	699.10	0.599	1.81	466	37.0	6.56	48.8	1.64	5.94
1993	0.35	672.23	0.630	2.01	479	38.5	6.29	51.6	1.19	5.77
1995	0.43	679.20	0.665	2.11	504	37.9	6.55	58.9	1.57	5.87
1997	0.40	641.01	0.633	2.05	498	37.2	6.36	55.2	3.18	5.49
1999	0.37	653.50	0.671	2.19	514	38.5	6.55	64.1	1.60	5.64
2001	0.38	568.92	0.640	2.07	460	35.7	5.36	61.1	1.47	4.92
2003	0.34	555.94	0.661	2.36	467	40.9	6.08	61.5	1.49	4.78
2005	0.33	426.22	0.590	2.13	402	36.6	5.20	58.6	1.48	3.95
2007	0.37	457.96	0.808	4.03	617	56.7	7.32	93.3	1.54	5.06

Tableau C.2 Valeurs des rapports isotopiques du zinc dans les cernes de croissance des épinettes blanches du site 2

Années	$\delta^{66}\text{Zn}$ (‰)	2S.D.	$\delta^{68}\text{Zn}$ (‰)	2S.D.
1877	0.71	0.08	1.44	0.16
1881	0.61	0.06	1.42	0.09
1885	0.74	0.08	1.49	0.16
1889	0.60	0.07	1.35	0.10
1893	0.68	0.04	1.43	0.04
1897	0.57	0.05	1.30	0.08
1901	0.74	0.02	1.56	0.07
1905	0.74	0.09	1.48	0.17
1909	0.70	0.05	1.48	0.06
1913	0.65	0.03	1.39	0.05
1917	0.73	0.02	1.49	0.02
1921	0.70	0.05	1.45	0.20
1925	0.74	0.05	1.51	0.09
1929	0.72	0.06	1.43	0.07
1933	0.68	0.07	1.41	0.07
1937	0.64	0.05	1.33	0.13
1941	0.76	0.09	1.51	0.14
1945	0.72	0.03	1.47	0.03
1949	0.66	0.07	1.42	0.09
1951	0.64	0.06	1.41	0.11
1953	0.59	0.03	1.34	0.08
1955	0.60	0.09	1.32	0.11
1957	0.65	0.04	1.36	0.04

1959	0.66	0.03	1.37	0.05
1961	0.70	0.07	1.45	0.05
1963	0.60	0.06	1.27	0.09
1965	0.57	0.03	1.26	0.03
1967	0.59	0.06	1.33	0.13
1969	0.65	0.04	1.35	0.13
1971	0.66	0.05	1.34	0.09
1973	0.66	0.05	1.38	0.11
1975	0.63	0.08	1.35	0.10
1977	0.57	0.06	1.30	0.03
1979	0.63	0.09	1.32	0.18
1981	0.69	0.07	1.42	0.16
1983	0.64	0.05	1.39	0.05
1985	0.65	0.06	1.34	0.02
1987	0.64	0.07	1.30	0.09
1989	0.69	0.09	1.40	0.12
1991	0.52	0.06	1.22	0.17
1993	0.65	0.05	1.35	0.09
1995	0.60	0.04	1.27	0.04
1997	0.60	0.03	1.24	0.07
1999	0.60	0.08	1.24	0.10
2001	0.53	0.06	1.19	0.06
2003	0.56	0.03	1.17	0.12
2005	0.42	0.06	0.97	0.09
2007	0.42	0.07	0.87	0.06

Tableau C.3 Concentrations des éléments métalliques dans les cernes de croissance des épinettes blanches du site 3

Années	[Al] (ppm)	[Ca] (ppm)	[Cu] (ppm)	[Fe] (ppm)	[K] (ppm)	[Mg] (ppm)	[Mn] (ppm)	[P] (ppm)	[Pb] (ppb)	[Zn] (ppm)
1878	0.43	745.64	0.407	0.86	223	66.4	11.78	2.5	2.81	5.12
1882	0.55	817.78	0.464	0.93	229	69.5	13.58	3.0	2.69	5.54
1886	0.44	799.93	0.414	0.84	237	67.9	13.65	2.7	3.42	5.40
1890	0.51	757.16	0.392	0.85	249	70.4	12.47	3.3	2.96	5.39
1894	0.41	728.01	0.399	0.84	223	68.3	13.93	2.7	2.67	6.15
1898	0.42	691.30	0.391	0.86	208	63.5	12.12	3.3	3.15	5.45
1902	0.43	753.27	0.343	0.87	234	65.6	10.93	2.8	4.03	5.20
1906	0.47	673.57	0.346	0.74	211	61.2	11.38	3.2	4.49	5.45
1910	0.45	700.26	0.401	0.90	212	63.6	12.61	2.6	4.45	6.04
1914	0.45	685.08	0.374	0.86	219	62.6	12.28	3.1	3.00	5.79
1918	0.39	670.01	0.350	0.84	211	65.0	12.34	2.6	2.52	6.12
1922	0.46	664.08	0.335	0.80	215	63.2	12.90	2.6	2.93	6.04
1926	0.44	656.52	0.356	0.82	215	63.1	12.34	3.3	3.34	5.86
1930	0.44	632.42	0.363	0.99	207	61.4	11.61	3.3	3.42	5.48
1934	0.37	654.80	0.406	0.83	213	63.8	12.49	2.8	3.89	6.13
1938	0.42	638.14	0.324	0.75	205	63.3	12.05	2.7	3.55	5.50
1942	0.38	626.90	0.337	0.75	202	60.6	12.45	2.8	3.63	5.83
1946	0.36	638.64	0.342	0.76	216	62.6	12.15	3.9	3.34	5.69
1950	0.38	633.44	0.341	0.72	214	60.7	11.94	3.6	3.76	5.28
1952	0.38	629.44	0.330	0.78	219	61.4	11.62	3.2	4.23	5.29
1954	0.38	627.33	0.374	0.79	229	61.3	12.65	3.7	4.09	5.74
1956	0.41	620.36	0.391	0.90	235	61.5	12.25	3.8	4.21	5.51
1958	0.40	667.80	0.394	0.96	252	65.5	14.75	6.1	3.18	6.07

1960	0.32	688.76	0.402	0.87	261	65.1	13.82	9.1	4.35	5.74
1962	0.51	653.90	0.422	0.95	279	62.8	13.00	12.6	5.41	5.60
1964	0.60	717.10	0.400	1.07	317	64.5	12.85	19.5	4.81	5.26
1966	0.52	720.27	0.423	1.09	352	66.3	13.52	19.4	4.45	5.42
1968	0.41	724.30	0.393	1.20	382	64.2	13.49	18.6	5.34	5.47
1970	0.55	661.92	0.458	1.15	350	61.5	13.61	19.8	5.75	5.62
1972	0.40	667.46	0.426	1.07	354	60.7	13.08	20.8	5.67	5.49
1974	0.37	653.00	0.467	1.18	361	60.7	12.68	22.1	4.62	5.67
1976	0.42	648.81	0.517	1.25	372	60.1	13.27	23.8	5.22	5.56
1978	0.41	696.14	0.475	1.35	378	64.7	12.60	25.6	4.69	5.25
1980	0.37	679.37	0.474	1.39	424	61.4	12.09	33.6	4.64	5.30
1982	0.37	705.27	0.495	1.53	426	64.3	11.62	33.6	4.41	5.42
1984	0.56	644.10	0.503	1.53	476	61.7	12.75	35.2	4.01	5.22
1986	0.38	661.52	0.597	1.57	489	60.3	12.27	47.3	4.62	5.52
1988	0.31	592.85	0.568	1.56	469	55.0	11.10	42.6	3.70	5.09
1990	0.45	650.33	0.600	1.75	478	55.2	10.85	52.8	3.29	4.90
1992	0.30	624.53	0.564	1.83	505	53.3	11.98	54.1	3.12	4.99
1994	0.31	601.28	0.578	1.87	489	49.7	10.79	58.3	3.05	4.49
1996	0.28	584.27	0.605	1.94	501	50.8	9.97	62.3	2.70	4.21
1998	0.34	577.28	0.632	2.07	514	49.4	10.99	66.0	2.99	4.41
2000	0.37	539.27	0.681	2.15	507	46.6	9.25	68.3	3.28	4.08
2002	0.37	517.25	0.662	2.56	497	45.2	9.41	71.2	2.66	3.82
2004	0.34	494.65	0.678	2.93	489	45.5	8.71	74.1	1.87	3.79
2006	0.35	447.27	0.759	3.52	502	43.2	8.79	81.9	2.19	3.97
2008	0.43	374.29	0.837	4.62	555	48.7	8.28	92.0	1.75	3.80

Tableau C.4 Valeurs des rapports isotopiques du plomb dans les cernes de croissance des épinettes blanches du site 3

Années	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (‰)	S.D.	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (‰)	S.D.
1878	1.220	0.007	2.025	0.009
1882	1.236	0.009	2.006	0.014
1886	1.214	0.007	2.034	0.012
1890	1.227	0.007	2.020	0.014
1894	1.233	0.011	2.020	0.008
1898	1.204	0.008	2.039	0.009
1902	1.214	0.006	2.037	0.013
1906	1.220	0.005	2.022	0.009
1910	1.225	0.007	2.012	0.008
1914	1.220	0.006	2.022	0.013
1918	1.223	0.006	2.020	0.013
1922	1.219	0.013	2.025	0.013
1926	1.215	0.011	2.029	0.015
1930	1.201	0.007	2.048	0.011
1934	1.214	0.011	2.033	0.014
1938	1.199	0.009	2.045	0.011
1942	1.211	0.006	2.039	0.011
1946	1.212	0.006	2.038	0.014
1950	1.208	0.007	2.037	0.010
1952	1.216	0.008	2.027	0.011
1954	1.203	0.006	2.044	0.005
1956	1.200	0.009	2.052	0.011
1958	1.203	0.006	2.045	0.007

1960	1.219	0.004	2.012	0.008
1962	1.189	0.006	2.062	0.007
1964	1.181	0.007	2.067	0.009
1966	1.187	0.008	2.062	0.012
1968	1.185	0.005	2.069	0.006
1970	1.195	0.007	2.046	0.009
1972	1.177	0.004	2.075	0.005
1974	1.176	0.005	2.081	0.009
1976	1.169	0.006	2.084	0.007
1978	1.194	0.004	2.041	0.009
1980	1.190	0.005	2.050	0.010
1982	1.184	0.005	2.051	0.006
1984	1.175	0.006	2.069	0.011
1986	1.164	0.006	2.087	0.012
1988	1.163	0.004	2.091	0.012
1990	1.193	0.008	2.044	0.008
1992	1.177	0.009	2.072	0.014
1994	1.178	0.006	2.071	0.014
1996	1.168	0.011	2.088	0.012
1998	1.179	0.008	2.074	0.010
2000	1.151	0.009	2.108	0.014
2002	1.173	0.007	2.076	0.015
2004	1.178	0.012	2.071	0.018
2006	1.210	0.008	2.018	0.007
2008	1.171	0.006	2.083	0.016

Tableau C.5 Valeurs des rapports isotopiques du zinc dans les cernes de croissance des épinettes blanches du site 3

Années	$\delta^{66}\text{Zn}$ (‰)	2S.D.	$\delta^{68}\text{Zn}$ (‰)	2S.D.
1878	0.60	0.07	1.25	0.07
1882	0.58	0.04	1.21	0.07
1886	0.59	0.03	1.24	0.06
1890	0.57	0.05	1.15	0.02
1894	0.57	0.06	1.20	0.11
1898	0.61	0.03	1.20	0.09
1902	0.60	0.09	1.22	0.10
1906	0.66	0.05	1.33	0.11
1910	0.62	0.06	1.26	0.04
1914	0.58	0.04	1.26	0.13
1918	0.56	0.04	1.33	0.07
1922	0.61	0.01	1.30	0.05
1926	0.59	0.11	1.24	0.09
1930	0.61	0.01	1.27	0.02
1934	0.57	0.04	1.23	0.03
1938	0.59	0.06	1.23	0.04
1942	0.63	0.04	1.27	0.04
1946	0.58	0.06	1.25	0.12
1950	0.58	0.08	1.29	0.14
1952	0.66	0.02	1.35	0.04
1954	0.54	0.03	1.20	0.04
1956	0.58	0.02	1.24	0.03
1958	0.61	0.04	1.23	0.01

1960	0.61	0.03	1.29	0.05
1962	0.55	0.03	1.21	0.05
1964	0.59	0.07	1.25	0.09
1966	0.60	0.06	1.22	0.06
1968	0.63	0.11	1.29	0.18
1970	0.66	0.05	1.32	0.07
1972	0.65	0.08	1.27	0.02
1974	0.63	0.06	1.38	0.13
1976	0.63	0.05	1.27	0.12
1978	0.61	0.15	1.25	0.24
1980	0.58	0.06	1.20	0.09
1982	0.58	0.09	1.18	0.06
1984	0.52	0.08	1.13	0.11
1986	0.61	0.09	1.23	0.13
1988	0.60	0.00	1.20	0.05
1990	0.55	0.04	1.20	0.03
1992	0.55	0.03	1.16	0.11
1994	0.64	0.05	1.35	0.07
1996	0.60	0.02	1.20	0.03
1998	0.61	0.06	1.22	0.02
2000	0.59	0.02	1.20	0.10
2002	0.61	0.05	1.27	0.05
2004	0.55	0.05	1.14	0.08
2006	0.54	0.02	1.08	0.10
2008	0.47	0.07	1.01	0.09

Tableau C.6 Valeurs des rapports isotopiques et des concentrations du zinc dans les cernes de croissance des 4 arbres combinés et individuels du site 3

	Années	$\delta^{66}\text{Zn}$ (‰)	2S.D.	$\delta^{68}\text{Zn}$ (‰)	2S.D.	[Zn] (ppm)
Combinaison	1906	0.66	0.05	1.33	0.11	5.53
	1910	0.62	0.06	1.26	0.04	5.48
	1914	0.58	0.04	1.26	0.13	5.15
	1964	0.59	0.07	1.25	0.09	5.34
	1966	0.60	0.06	1.22	0.06	5.28
	1968	0.63	0.11	1.29	0.18	5.21
	1978	0.61	0.15	1.25	0.24	4.64
	1980	0.58	0.06	1.20	0.09	4.81
	1982	0.58	0.09	1.18	0.06	4.67
Arbre 1	1906	0.70	0.02	1.43	0.13	6.76
	1910	0.59	0.06	1.24	0.09	6.82
	1914	0.59	0.03	1.20	0.09	7.31
	1964	0.74	0.06	1.48	0.09	6.22
	1966	0.54	0.11	1.25	0.18	6.42
	1968	0.64	0.08	1.27	0.16	6.37
	1978	0.62	0.01	1.25	0.03	6.17
	1980	0.63	0.06	1.33	0.15	5.83
	1982	0.66	0.06	1.31	0.06	6.10
Arbre 2	1906	0.58	0.08	1.20	0.08	7.82
	1910	0.64	0.01	1.27	0.02	8.11
	1914	0.60	0.03	1.28	0.07	8.24
	1964	0.58	0.05	1.25	0.12	8.65
	1966	0.63	0.08	1.36	0.14	7.76

	1968	0.51	0.08	1.21	0.16	7.33
	1978	0.65	0.01	1.34	0.10	6.91
	1980	0.58	0.06	1.24	0.15	5.99
	1982	0.65	0.03	1.41	0.03	6.35
Arbre 3	1906	0.63	0.04	1.28	0.11	3.07
	1910	0.61	0.06	1.24	0.06	3.33
	1914	0.66	0.10	1.41	0.16	3.30
	1964	0.60	0.06	1.27	0.10	4.21
	1966	0.30	0.02	0.99	0.03	4.69
	1968	0.64	0.02	1.26	0.11	3.92
	1978	0.64	0.05	1.32	0.05	4.52
	1980	0.65	0.06	1.35	0.06	4.28
	1982	0.57	0.07	1.22	0.20	4.09
Arbre 4	1906	0.74	0.10	1.49	0.16	2.87
	1910	0.60	0.05	1.19	0.16	3.05
	1914	0.69	0.04	1.50	0.06	3.07
	1964	0.61	0.01	1.26	0.07	2.27
	1966	0.62	0.08	1.25	0.12	2.23
	1968	0.54	0.02	1.26	0.05	2.40
	1978	0.61	0.05	1.28	0.03	2.54
	1980	0.60	0.09	1.24	0.16	2.16
	1982	0.60	0.04	1.26	0.10	2.52

D Résultats des analyses obtenues pour les horizons des sols

Tableau D.1 Concentrations des éléments métalliques de la phase labile (biodisponible) dans les horizons des sols des sites 2 et 3

Tableau D.2 Valeurs des rapports isotopiques du plomb de la phase labile (biodisponible) dans les horizons des sols des sites 2 et 3

Tableau D.3 Valeurs des rapports isotopiques du zinc de la phase labile (biodisponible) des horizons des sols des sites 2 et 3

Tableau D.4 Valeurs des rapports isotopiques du zinc de la phase non-labile (structure cristalline) des horizons des sols des sites 2 et 3

Tableau D.1 Concentrations des éléments métalliques de la phase labile (biodisponible) dans les horizons des sols des sites 2 et 3

Site	Horizon	Profondeur (cm)	[Al] (ppm)	[Ca] (ppm)	[Cu] (ppm)	[Fe] (ppm)	[K] (ppm)	[Mg] (ppm)	[Mn] (ppm)	[P] (ppm)	[Pb] (ppb)	[Zn] (ppm)
2	F	3	<i>l.d.</i>	6991.8	<i>l.d.</i>	8.6	734.5	500.7	70.6	240.4	217.2	10.2
	H	6	90.4	7594.7	0.29	591.8	353.2	255.7	25.7	24.7	3016.3	3.4
	Ae	10	48.5	151.7	<i>l.d.</i>	54.5	<i>l.d.</i>	25.9	0.3	<i>l.d.</i>	184.7	<i>l.d.</i>
	Bf	29	162.7	530.7	<i>l.d.</i>	62.0	50.9	197.5	3.6	<i>l.d.</i>	936.0	<i>l.d.</i>
	Bf3	68	10.0	327.1	<i>l.d.</i>	7.9	<i>l.d.</i>	77.4	5.1	<i>l.d.</i>	97.6	<i>l.d.</i>
	C	90	51.3	21928.7	0.15	57.7	29.8	5305.5	47.3	<i>l.d.</i>	194.0	3.2
3	L	2	<i>l.d.</i>	18371.6	0.17	4.9	1551.4	1597.5	240.1	766.5	379.1	15.3
	F	5	10.2	5008.4	<i>l.d.</i>	5.1	976.0	485.5	110.2	486.3	1849.0	2.5
	H	8	8.7	4001.4	<i>l.d.</i>	8.1	347.7	307.7	74.9	178.1	1536.2	1.2
	Ae	17	27.8	110.4	<i>l.d.</i>	28.1	24.9	14.8	4.6	<i>l.d.</i>	192.4	<i>l.d.</i>
	Bf	28	114.2	177.3	<i>l.d.</i>	263.1	38.4	31.0	16.8	34.0	258.4	<i>l.d.</i>
	Bm1	35	45.0	183.5	<i>l.d.</i>	74.0	<i>l.d.</i>	30.9	2.0	<i>l.d.</i>	145.0	<i>l.d.</i>
	Bm2a	55	22.0	1034.2	0.33	12.2	37.4	297.0	9.2	27.1	223.5	<i>l.d.</i>
	Bm2b	90	23.0	1535.2	0.51	78.3	27.6	382.4	8.8	<i>l.d.</i>	227.4	<i>l.d.</i>

l.d. correspond aux concentrations sous la limite de détection de l'instrument.

Tableau D.2 Valeurs des rapports isotopiques du plomb de la phase labile (biodisponible) dans les horizons des sols des sites 2 et 3

Site	Horizon	Profondeur (cm)	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (‰)	S.D.	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (‰)	S.D.
2	F	3	1.131	0.005	2.132	0.006
	H	6	1.141	0.002	2.115	0.003
	Ae	10	1.230	0.007	2.026	0.019
	Bf	29	1.253	0.004	2.003	0.005
	Bf3	68	1.253	0.008	2.019	0.012
	C	90	1.345	0.010	1.923	0.008
3	L	2	1.140	0.004	2.122	0.008
	F	5	1.141	0.003	2.114	0.003
	H	8	1.134	0.003	2.128	0.005
	Ae	17	1.248	0.009	2.006	0.011
	Bf	28	1.265	0.007	1.989	0.012
	Bm1	35	1.266	0.010	1.989	0.012
	Bm2a	55	1.277	0.008	1.984	0.008
	Bm2b	90	1.271	0.005	1.986	0.006

Tableau D.3 Valeurs des rapports isotopiques du zinc de la phase labile (biodisponible) des horizons des sols des sites 2 et 3

Site	Horizon	Profondeur (cm)	$\delta^{66}\text{Zn}$ (‰)	2S.D.	$\delta^{68}\text{Zn}$ (‰)	2S.D.
2	F	3	0.88	0.20	1.69	0.15
	H	6	1.00	0.10	2.35	0.16
	Ae	10	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
	Bf	29	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
	Bf3	68	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
	C	90	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
3	L	2	0.74	0.06	1.54	0.06
	F	5	0.63	0.07	1.32	0.35
	H	8	0.69	0.10	1.41	0.14
	Ae	17	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
	Bf	28	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
	Bm1	35	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
	Bm2a	55	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
	Bm2b	90	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>

n.d. correspond aux valeurs non déterminées.

Tableau D.4 Valeurs des rapports isotopiques du zinc de la phase non-labile (structure cristalline) des horizons des sols des sites 2 et 3

Site	Horizon	Profondeur (cm)	$\delta^{66}\text{Zn}$ (‰)	2S.D.	$\delta^{68}\text{Zn}$ (‰)	2S.D.
2	F	3	0.76	0.08	1.64	0.17
	H	6	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
	Ae	10	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
	Bf	29	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
	Bf3	68	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
	C	90	-0.05	0.04	0.03	0.07
3	L	2	0.52	0.10	1.11	0.07
	F	5	0.30	0.04	0.79	0.09
	H	8	0.04	0.07	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
	Ae	17	-0.15	0.10	-0.12	0.10
	Bf	28	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
	Bm1	35	-0.08	0.02	0.12	0.09
	Bm2a	55	-0.06	0.09	0.05	0.09
	Bm2b	90	-0.02	0.07	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>

n.d. correspond aux valeurs non déterminées.