

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

CARACTÉRISER HISTORIQUEMENT LES SOURCES DE LA
CONTAMINATION EN MÉTAUX DANS L'ATMOSPHÈRE
MONTRÉALAISE (CANADA) DE 1973 À 2013 EN COUPLANT LA
CHIMIE ET LES ISOTOPES DU PLOMB ET DE L'OSMIUM

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAITRISE EN SCIENCES DE LA TERRE

PAR
MARJORIE BAGUR

JUILLET 2019

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Merci à mon directeur, David Widory, pour m'avoir initiée à la recherche dès mon baccalauréat et son positivisme tout au long de mes deux années de maîtrise.

Merci à tous les membres et étudiants du GEOTOP/UQAM que j'ai croisé dans les labos et en particulier à André Poirier pour son expertise.

Merci à Jean-François Hélie et Agnieszka Adamowicz de m'avoir accueilli dans leur équipe de labo.

Merci à mes amis qui ont été présents pendant tout ce périple autant pour boire un verre, faire une partie de tennis, camper ou faire le tour du lac St-Jean. Merci pour tous ces moments à parler de tout sauf d'osmium !

Un grand merci à mes parents qui m'ont soutenu dans ce changement de cap et qui m'ont témoigné une confiance indéfectible.

Merci au financement de la Faculté des sciences de l'UQAM et du FRQNT. Merci à Diane Boulet de la Ville de Montréal pour sa collaboration.

TABLES DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES.....	v
LISTE DES TABLEAUX.....	vii
RÉSUMÉ	viii
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I PRÉSENTATION ET OBJECTIFS DE LA RECHERCHE	3
1.1 Sources d'émissions atmosphériques de plomb et d'osmium	3
1.2 Pollution atmosphérique à Montréal.....	6
1.3 Zone d'étude	7
1.4 Objectif de recherche.....	9
CHAPITRE II MÉTHODOLOGIE.....	10
2.1 Échantillonnage	10
2.2 Analyse des rapports isotopiques du plomb	11
2.2.1 Préparation des échantillons.....	11
2.2.2 Séparation chimique du plomb	12
2.2.3 Spectrométrie de masse pour la mesure isotopique du plomb	14
2.3 Détermination de la concentration en plomb.....	15
2.3.1 Préparation des échantillons.....	15
2.3.2 Spectrométrie de masse ICP-MS	15
2.4 Analyse des rapports isotopiques et détermination de la concentration en osmium.....	15
2.4.1 Préparation des échantillons.....	16
2.4.2 Spectrométrie de masse pour la mesure isotopique de l'osmium	19
CHAPITRE III CHARACTERISING THE LEVELS AND SOURCES OF THE HISTORICAL METAL CONTAMINATION IN THE ATMOSPHERE OF	

MONTREAL (CANADA) FROM 1973 TO 2013 BY COUPLING CHEMISTRY AND LEAD AND OSMIUM ISOTOPE RATIOS	21
3.1 Introduction.....	22
3.2 Materials and methods.....	25
3.3 Results	27
3.3.1 Lead.....	27
3.3.2 Osmium.....	35
3.4 Discussion.....	35
3.5 Conclusion	40
3.6 References.....	41
CONCLUSIONS.....	48
ANNEXE A ÉVÈNEMENTS MARQUANTS CONCERNANT LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE AU QUÉBEC	50
ANNEXE B CARACTÉRISTIQUES DES ÉCHANTILLONS PRÉLEVÉS PAR LA VILLE DE MONTRÉAL	51
ANNEXE C CONVERSION DES CONCENTRATIONS EN PLOMB DE PPB EN $\mu\text{g}/\text{m}^3$	53
BIBLIOGRAPHIE.....	54

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
1-1 : Sources anthropiques d'émissions atmosphériques de Pb.....	4
1-2 : Sources d'émissions atmosphériques d'Os.....	5
1-3: Concentrations en Pb au centre-ville de Montréal entre 1975 et 2000, modifiée d'après Ville de Montréal, Environnement (2018)	7
1-4: Localisation des stations de prélèvements de la ville de Montréal, modifiée de Ville de Montréal, Service de l'environnement (2018).	8
2-1 : Circulation de l'air dans l'échantillonneur d'air à grand volume, modifiée d'Environnement Canada (1973).	11
2-2 : Coefficient de partage du Pb pour la résine Dowex1 avec HBr et HCl comme éluant, modifiée de Trémillon (1965)	13
2-3 : Schéma de la méthode de la pyro-analyse par Ni-S pour analyser l'osmium, modifiée de Ravizza et Pyle (1997)	17
2-4 : Méthode du «sparging», modifiée d'après Hassler <i>et al.</i> (2000).....	20

3-1 Atmospheric Pb and Os concentrations from 1973 to 2013. A) Os concentrations data are compared to data from Cape Cod (Sen <i>et al.</i> , 2013), Boston (Rauch <i>et al.</i> , 2009) and Kanpur (Sen <i>et al.</i> , 2016). B) Pb concentrations.	27
3-2 : 48h air mass back trajectories modeled using NOAA HYSPLIT: January 8 th , 2002 in red; September 19 th , 2013 in yellow; October 19 th , 2013 in green; and December 18 th , 2013 in blue. Meteorological data were taken from CDC1 and Montreal coordinates were used as the arrival point.....	29
3-3 : $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ measured in TSP samples from 1973 to 201.....	31
3-4 : $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ measured in the TSP samples between 1973 and 2013. A) Leaded gasoline period. B) Transition period. C) Unleaded gasoline period.	36
3-5 : $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs the reciprocal of the Pb concentrations measured in the TSP samples between 1973 and 2013. A) Leaded gasoline period. B) Transition period. C) Unleaded gasoline period.....	38
3-6 : $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ vs Os concentrations measured in the TSP samples. Data are compared to Cape Cod (Sen and <i>al.</i> , 2013), Boston (Rauch and <i>al.</i> , 2005) and Kanpur (Sen and <i>al.</i> , 2016). The 0.1 pg/m^3 threshold discriminating natural and anthropogenic origins is adapted from Rauch <i>et al.</i> (2005).....	39
3-7 : $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ vs the reciprocal of the Os concentrations measured in the TSP samples. The characteristic of the potential endmembers are taken from the literature.	40

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
2-1 : Élution du plomb	13
2-2 : Abondance isotopique en osmium du traceur LL crust.....	16
2-3 : Comparaison des blancs pour la méthode pyro-analyse par Ni-S et HPA.	18
2-4 : Lignes d'acquisitions des isotopes de l'osmium	19
3-1 : Pb and Os concentrations and corresponding isotope ratios in the TSP samples collected in Montreal.....	32
3-2 : Ranges of Pb isotope ratios for potential sources of atmospheric Pb in Montreal.	34

RÉSUMÉ

La Ville de Montréal a mis en place en 1969 un réseau de stations de prélèvements afin de surveiller la qualité de l'air sur l'île. Certaines stations prélèvent les aérosols, incluant les particules totales en suspension (PTS) en différents endroits représentatifs d'environnements particuliers : centre ville, port, trafic routier... Entre 1973 et 2013, les résultats obtenus indiquent des paliers successifs de diminution des concentrations en PTS résultant généralement des différentes mesures gouvernementales de mitigation. L'analyse des concentrations en plomb (Pb) dans l'atmosphère révèle trois périodes distinctes : 1) 1973, avec les concentrations atmosphériques en Pb les plus élevées, 2) de 1978 à 1988, avec une diminution des concentrations en Pb de $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{an}$ suite à l'élimination du marché des essences avec additif en Pb au Canada (officiellement de 1974 à 1990) et 3) de 1993 à 2013, avec une diminution graduelle et plus faible que la précédente du Pb atmosphérique. Les isotopes stables du Pb et de l'Os permettent d'identifier les principales sources de contamination de ces métaux et leurs contributions respectives pendant ces trois périodes. Pour le Pb, comme attendu, la combustion des essences avec additif au Pb explique principalement la première période, les émissions provenant des industries américaines semblent être le contributeur principal de 1988 à 2002. Après 2002, le Pb atmosphérique à Montréal reflète une plus forte contribution d'émetteurs locaux. D'un autre côté, les concentrations atmosphériques d'osmium (Os) restent faibles pour la même période. Cependant, pour les concentrations les plus élevées les isotopes de l'Os suggèrent une contribution anthropique compatible avec l'émission des pots catalytiques et/ou des déchets industriels.

Mots clés : plomb, osmium, isotopes, contamination atmosphérique

INTRODUCTION

Les activités humaines ont un impact sur le cycle des éléments à la surface de la Terre, la contribution de ces activités varie selon l'élément en question. Par exemple, 80% du plomb (Pb) et 95% de l'osmium (Os) ont une origine anthropique (Sen et Peucker-Ehrenbrink, 2012). Au Canada, les Premières Nations entreprirent l'exploitation minière au début des années 1800 (Hipwell *et al.*, 2002), et par conséquent modifièrent leur environnement naturel. Aujourd'hui, le Canada est considéré comme l'un des principaux acteurs de l'exploitation minière (Natural Ressources Canada, 2018). Les particules contenant des métaux lourds rejetées dans l'atmosphère par les activités humaines, incluant l'industrie minière, ont un impact néfaste sur l'environnement (e.g. Larsen *et al.*, 2001; Moldovan *et al.*, 2002), les écosystèmes et la santé humaine (e.g. Demayo *et al.*, 1982; Merget et Rosner, 2001). Les concentrations des contaminants sont utilisés pour établir des seuils à partir desquels des risques existent pour l'homme ou l'environnement. De plus, les récentes études ont démontré que la géochimie isotopique est un outil fiable et puissant pour déterminer les sources de contamination environnementale et ainsi évaluer leurs contributions respectives (e.g. Widory *et al.*, 2004, 2018). Les isotopes sont utilisés comme traceur de pollution aussi bien dans les sols (e.g. Cloquet *et al.*, 2006), la glace (e.g. Vallelonga *et al.*, 2002), les sédiments (e.g. Renberg *et al.*, 2006) que dans les aérosols (e.g. Sturges et Barry, 1989).

Au cours des cinq derniers millénaires, 300 millions de tonnes de Pb provenant du traitement de minerais ont été relarguées dans l'environnement (Tong *et al.*, 2000). Les effets de la pollution atmosphérique au Pb sur la santé humaine se font ressentir

aussi bien sur le système respiratoire, cardiovasculaire, nerveux et urinaire (Kampa et Castanas, 2008). L'étude des isotopes du Pb apporte des informations supplémentaires au suivi des concentrations et permet de tracer les sources dans l'environnement (e.g. Cheng et Hu, 2010).

De plus, les éléments du groupe de platine (EGP) dont fait partie l'Os comprend les éléments les moins abondants de la croûte continentale (e.g. Rauch *et al.*, 2009). L'Os est un métal trace communément trouvé sous forme d'impuretés parmi les autres EGP avec lesquels il forme de fortes liaisons (Rodushkin *et al.*, 2007). Les concentrations en EGP dans l'air sont une source de préoccupation puisqu'ils occasionnent l'asthme, des nausées, la dermatite et autres pathologies (e.g. Ravindra *et al.*, 2004). L'Os métallique est considéré comme inerte, mais devient toxique lorsqu'il s'oxyde en tétroxyde d'osmium (OsO_4) à des concentrations dans l'air aussi faible que 10^{-7}g/m^3 (Lenntech, 2019). Bien que le platine (Pt), palladium (Pd) et rhodium (Rh) sont largement documentés dans l'atmosphère urbaine (e.g. Rauch *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2019 et leurs références) seulement quelques études, à notre connaissance, ont été menées sur l'Os (e.g. Rauch *et al.*, 2005, 2006; Sen *et al.*, 2013, 2016) alors que sa concentration dans l'environnement augmente (e.g. Rauch *et al.*, 2004).

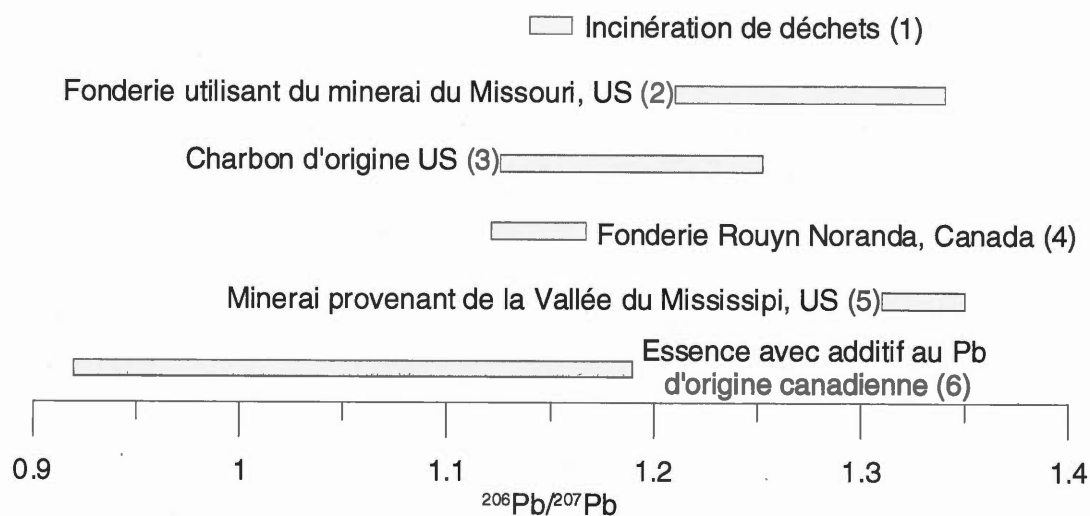
CHAPITRE I

PRÉSENTATION ET OBJECTIFS DE LA RECHERCHE

1.1 Sources d'émissions atmosphériques de plomb et d'osmium

Chaque source en Pb possède sa propre signature isotopique qui est fonction de son réservoir géochimique. La composition isotopique mesurée est en générale le résultat d'un mélange provenant de plusieurs sources et n'est pas affectée par des processus de fractionnement physique ou chimique (Bollhöfer et Rosman, 2001). Les quatre principales sources de contamination en Pb sont la combustion de l'essence avec additif au Pb, la combustion du charbon, les activités métallurgiques et l'incinération des déchets (e.g. Komàrek *et al.*, 2008). L'apogée de la combustion de l'essence avec additif au Pb s'étale des années 1940 à 1980 dominant ainsi les émissions atmosphériques en Pb (e.g. Komàrek *et al.*, 2008). Au Canada, le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ des minerais de Pb varie entre 0,920 et 1,190 (Sturges et Barrie, 1987) et dépend considérablement de la provenance des minerais transformés pour la fabrication de l'antidétonant des essences au Pb (i.e. tétraéthyle de Pb, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb}$). Par exemple, les minerais provenant de la Vallée du Mississippi aux États-Unis montrent un rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ plus radiogénique, de 1,31 à 1,35 (Doe et Delevaux, 1972). La combustion du charbon est également une importante source d'émissions atmosphérique en Pb, dont les rapports isotopiques sont contrôlés par le contexte géologique du gisement. En Amérique du Nord, les auteurs Chow et Earl (1972) ont recensé une gamme du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ variant de 1,126 à 1,252 pour du charbon

provenant de six provinces géologiques différentes. Les processus métallurgiques confèrent une signature isotopique en Pb spécifique à chaque industrie. Les fonderies traitant les minerais du Missouri (États-Unis) possèdent un rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 1,210-1,340 (Rabinowitz, 2002, 2005). La fonderie de Rouyn-Noranda (Canada), traitant les minerais locaux de la région d'Abitibi, possède une signature isotopique moins radiogénique, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,1215-1,1671$ (Simonetti *et al.*, 2004). Enfin, l'incinération des déchets produit un rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ relativement constant entre 1,14 et 1,16 pour plusieurs pays à travers le monde (Komárek *et al.*, 2008).



- (1) Komárek *et al.*, 2008
- (2) Rabinowitz, 2002, 2005
- (3) Chow et Earl, 1972
- (4) Simonetti *et al.*, 2004
- (5) Doe et Delevaux, 1972
- (6) Sturges et Barrie, 1987

Figure 1-1 : Sources anthropiques d'émissions atmosphériques de Pb

De plus, bien que l'Os soit un métal trace, les activités anthropiques ont récemment augmenté sa concentration dans l'environnement (e.g. Rauch *et al.*, 2009). L'Os crustal présente un rapport isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} \sim 1,4$ (Peucker-Ehrenbrink et Jahn, 2001), le bruit de fond régional de Montréal est similaire à cette donnée $\sim 1,38$ (Levasseur *et al.*, 1999). Alors que l'Os est peu utilisé dans l'industrie (Chen *et al.*, 2009), et principalement dans la microscopie électronique et optique (Esser et Turekian, 1993), sa présence comme impuretés dans les convertisseurs catalytiques des automobiles représente une autre source anthropique d'Os dans l'environnement avec un rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ de 0,1-0,2 (Poirier et Gariépy, 2005). Les fonderies sont également une source d'Os atmosphérique. Les auteurs Widory *et al.* (2018) recensent des rapports $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ de 2,297 à 2,391 pour la fonderie Horne (Rouyn-Noranda, Québec) et 0,361-0,357 pour la fonderie Copper Cliff (Sudbury, Ontario).

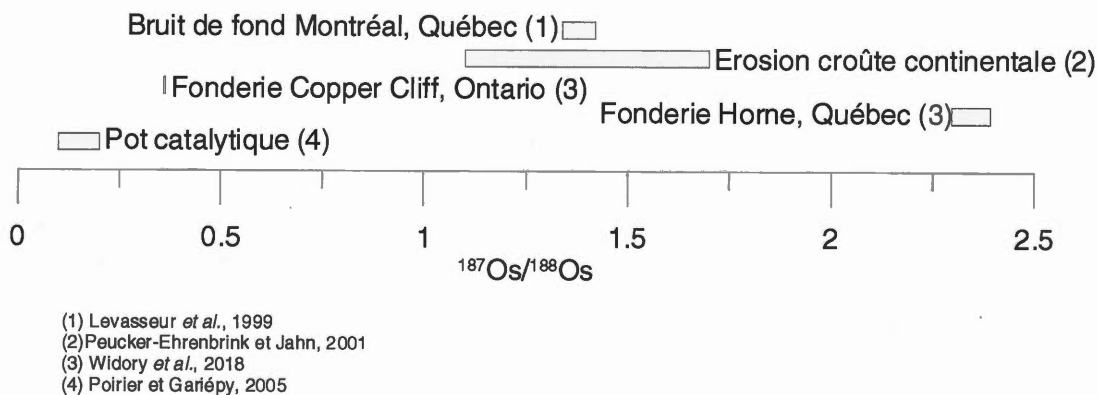


Figure 1-2 : Sources d'émissions atmosphériques d'Os

1.2 Pollution atmosphérique à Montréal

Selon le gouvernement du Québec, les sources des contaminants sont regroupées selon 4 catégories (Ministère Environnement et Lutte contre les changements climatiques, 2018):

- les activités industrielles,
- la combustion non industrielle,
- le transport,
- les autres activités non industrielles.

Le transport a été la première source réglementée par la Ville de Montréal pour diminuer la pollution atmosphérique avec le Règlement 56 de 1872 : « pour enjoindre les propriétaires d'engins à vapeur de cette ville à munir leurs engins d'appareils à consumer la fumée ». À son tour, le gouvernement fédéral a promulgué 15 décisions de 1971 à aujourd'hui (ANNEXE A) concernant le transport pour tenter de restreindre son impact sur la qualité de l'air.

À ce jour, le règlement sur l'essence au plomb a fait ces preuves avec une diminution exponentielle des concentrations en Pb (Figure 1-3). La suppression du Pb dans les essences a fait place aux pots catalytiques qui réduisent l'émission d'oxyde d'azote (NO_x), monoxyde de carbone (CO) et des chaînes courtes d'hydrocarbure (HC) (Moldovan *et al.*, 2002). Cependant, l'utilisation des pots catalytiques libère du Pt, Pd et Rh et émet de l'Os en impuretés (Poirier et Gariépy, 2005).

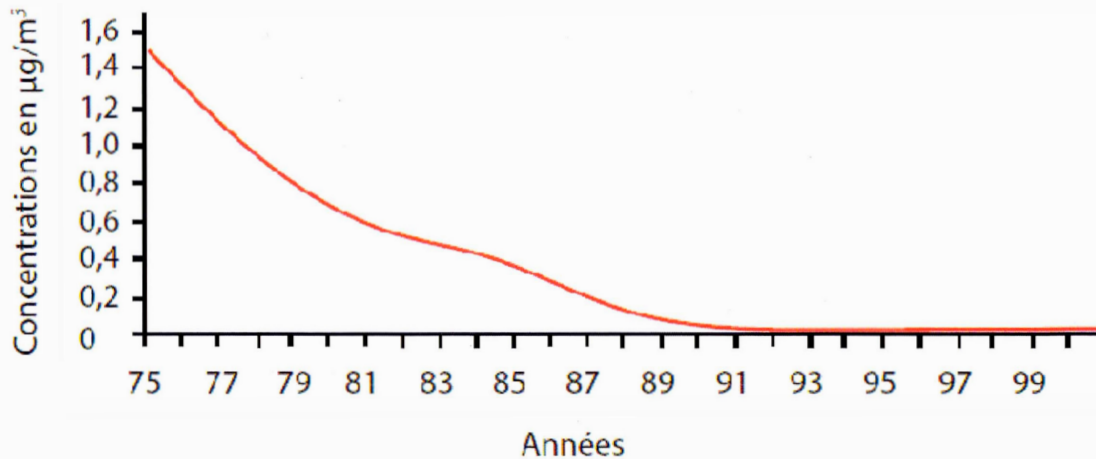


Figure 1-3: Concentrations en Pb au centre-ville de Montréal entre 1975 et 2000, modifiée d'après Ville de Montréal, Environnement (2018) .

1.3 Zone d'étude

La Ville de Montréal a mis en place en 1969 un réseau de stations de prélèvements afin de surveiller la qualité de l'air sur l'île (RSQA Réseau de surveillance de la qualité de l'air). Ces stations réalisent des prélèvements d'air pour mesurer, entre autres :

- PM_{10} particules fines (diamètre $< 10\mu\text{m}$)
- $\text{PM}_{2,5}$ particules fines (diamètre $< 2,5\mu\text{m}$)
- PST particules en suspension totales.

Les particules en suspension sont un terme pour représenter la matière variant en taille et en composition présente dans l'air que l'on respire. Ces particules sont produites par des sources naturelles et anthropiques (Pöschl, 2005). La ville utilise justement les concentrations des $\text{PM}_{2,5}$ pour caractériser la qualité de l'air, en effet lorsque les concentrations des $\text{PM}_{2,5}$ sont supérieures à $35\mu\text{g}/\text{m}^3$ pendant au moins 3h à une station, la qualité de l'air est considérée comme mauvaise. Les stations de

prélèvements sont réparties sur l'ensemble de l'île et certaines sont représentatives d'environnements particuliers comme l'illustre la Figure 1-4. La Ville de Montréal suit la qualité de l'air de l'île en vérifiant que la concentration de certaines particules ($PM_{2,5}$, dioxyde de soufre SO_2 , ozone O_3 , dioxyde d'azote NO_2 ...) est bien inférieure aux normes canadiennes de la qualité de l'air ambiant. Ce suivi permet de surveiller la qualité de l'air montréalais en temps réel.



Figure 1-4: Localisation des stations de prélèvements de la ville de Montréal, modifiée de Ville de Montréal, Service de l'environnement (2018).

En collaboration avec la Ville de Montréal, une partie des filtres prélevés depuis les années 1968 à 2015 a été récupérée. Cette étude se concentre sur une seule station qui a prélevé les TSP pendant toute cette période sans subir de déménagement ou d'arrêt de fonctionnement. La station 2 (latitude 45.497985, longitude -73.573094, à 14m de hauteur) est retenue et se situe en centre-ville où des influences de pollution portuaires et routières sont envisageables. Les analyses sont réalisées sur les PST sur une période allant de 1973 à 2013.

1.4 Objectif de recherche

L'objectif de cette étude est de caractériser la contamination historique en métaux (Pb et Os) de l'air à Montréal entre 1973 et 2013 en utilisant les archives des aérosols collectés par la ville. Les concentrations en Pb et Os ainsi que leurs rapports isotopiques des aérosols collectés sont présentés dans le but d'identifier la ou les sources de contamination correspondantes et évaluer les variations éventuelles de leurs contributions respectives au cours de cette période.

CHAPITRE II

MÉTHODOLOGIE

2.1 Échantillonnage

La Ville de Montréal a collecté l'ensemble des aérosols (TSP) de 1973 à 2013 en suivant les directives d'Environnement Canada (1973). Les filtres utilisés sont des filtres en fibre de verre grade G653 de la marque Whatman ayant subi une phase de nettoyage. Dans un premier temps, l'élimination du chlore se fait avec un lavage sous vide des filtres à l'eau Milli-Q bouillie. Ensuite, ils sont séchés dans un four à 105°C pendant 18h et entreposés dans un dessiccateur. Le filtre collecte les TSP grâce à la circulation d'air générée dans l'échantillonneur d'air à grand volume (Environnement Canada, 1973) selon la Figure 2-1. L'air est échantillonné avec un débit variant entre 0,91 et 1,47m³/min (ANNEXE B), dans le cas des filtres utilisés pour cette étude, sur une période moyenne de 24h. Les filtres sont pesés avant et après le prélèvement pour déterminer la masse des particules et ainsi en déduire la concentration des particules sur le filtre (ANNEXE B). Chaque pesée est précédée par une période d'équilibration dans un environnement conditionné pendant 24h afin d'éliminer les variations de masse relatives à l'humidité. Enfin, les filtres sont conservés dans une pochette en papier à l'intérieur d'une enveloppe en papier. Les filtres choisis pour analyse sont d'un par mois pour les années 1973 et 2013. Pour les années 1978, 1983, 1988, 1993, 1998, 2002, 2005, 2009 à 2012 seulement, deux échantillons par année sont analysés : un en hiver, un en été. Le détail des dates exactes est disponible à l'ANNEXE B.

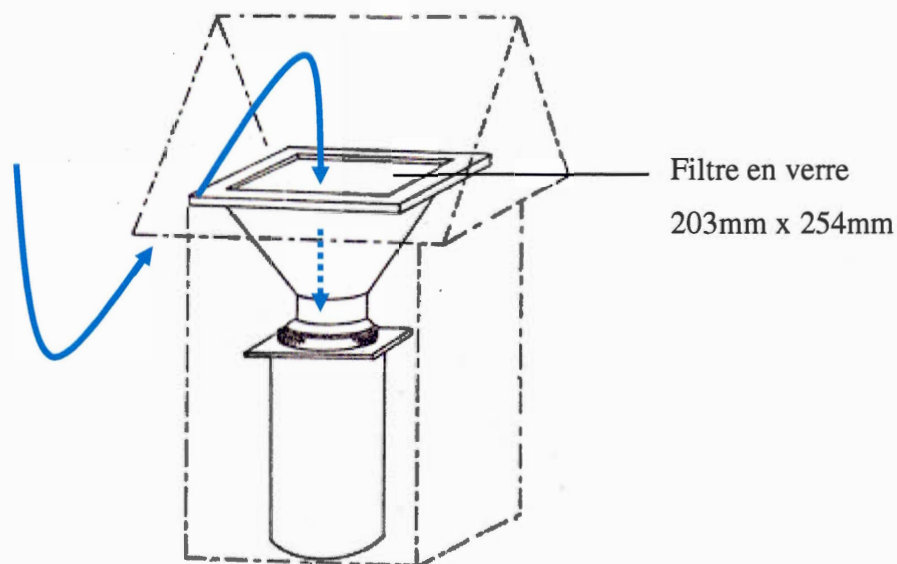


Figure 2-1 : Circulation de l'air dans l'échantillonneur d'air à grand volume, modifiée d'Environnement Canada (1973).

2.2 Analyse des rapports isotopiques du plomb

L'analyse du Pb par spectrométrie est précédée par deux étapes : la mise en solution et la séparation chimique du Pb. Ces deux étapes s'effectuent dans les laboratoires de classe 100 situés dans les salles blanches du GEOTOP à l'UQAM.

2.2.1 Préparation des échantillons

Un cercle de 6 mm de diamètre est prélevé au centre du filtre pour chaque échantillon. Ce cercle est déposé dans un bécher en téflon Savilex et de l'eau régale y est rajoutée (HCl 6,2N et HNO₃ 16N) de manière à submerger le filtre. Le bécher fermé est placé sur plaque chauffante à 110°C pendant 24h. Afin de débiter la conversion en forme chimique bromure, du HBr 0,8N est rajouté et le tout est mis sur plaque chauffante à

90°C pour évaporation. Une fois redissous en HBr 0,8N dans le bécher, l'échantillon est prêt pour la séparation chimique. À ce moment les particules se retrouvent dans la solution et le filtre a blanchi et n'est plus utilisé pour la suite. À noter que seuls les blancs sont spikés avec un traceur ^{206}Pb . En effet, la dilution isotopique est uniquement utilisée pour les blancs, car ce sont les seuls présentant une faible concentration en Pb.

2.2.2 Séparation chimique du plomb

Pour chaque échantillon, une colonne est préparée avec 0,3 à 0,5ml de résine échangeuse d'anions BioRad AG1X-8 (200-400 mesh). La séparation est constituée de 5 étapes détaillées dans le Tableau 2-1 : le lavage de la résine, le conditionnement de la résine, l'introduction de l'échantillon, l'élution de la matrice puis du Pb. De l'eau Milli-Q et du HCl 6N sont introduits successivement pour laver la résine. L'eau Milli-Q rinçant la résine et le HCl éluant le Pb présent. La résine est conditionnée avec du HBr. L'échantillon qui a été repris avec du HBr 0,8N est mis aux ultra-sons pendant 10min, puis centrifugé pendant 5min pour enfin pipetter le liquide surnageant et l'introduire dans la colonne. Dans un premier temps, la matrice est éluee avec l'ajout de HBr. En effet, en utilisant le HBr 0,8N comme éluant, le coefficient de partage du Pb pour la résine est à son maximum (Figure 2-2). Puis le Pb est élué avec du HCl 6N, la concentration élevée de l'éluant diminue le coefficient de partage du Pb pour la résine (Figure 2-2). L'échantillon récupéré à la fin de la séparation chimique est évaporé à sec à 90°C.

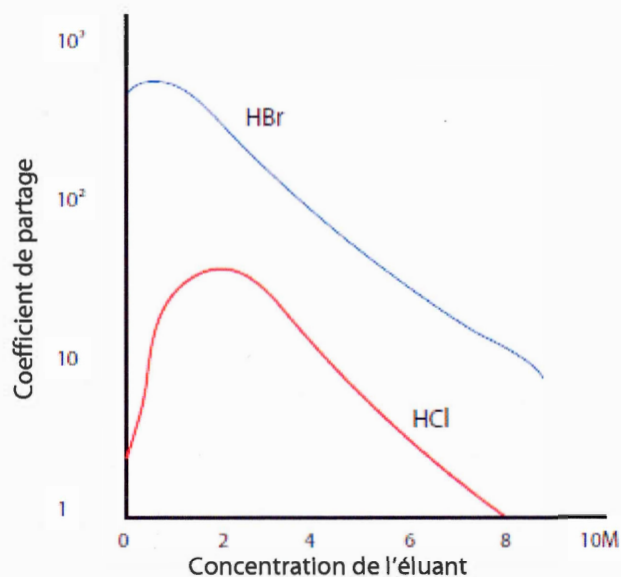


Figure 2-2 : Coefficient de partage du Pb pour la résine Dowex1 avec HBr et HCl comme éluant, modifiée de Trémillon (1965)

Tableau 2-1 : Éluion du plomb

Lavage de la résine	H ₂ O	8 ml
	HCl 6N Qtx	8 ml
	H ₂ O	8 ml
	HCl 6N	180 µl
	H ₂ O	180 µl
Conditionnement de la résine	HBr 0,8N	180 µl
Introduction de l'échantillon		
Élution de la matrice	HBr 0,8N	4 x 330 µl
Élution du Pb	HCl 6N	2 x 60 µl
	HCl 6N	600 µl

2.2.3 Spectrométrie de masse pour la mesure isotopique du plomb

Les échantillons sont analysés avec un spectromètre de masse à plasma couplé par induction à secteur magnétique et multi-collection Nu Plasma 2 (MC-ICP-MS). Le spectromètre est équipé de 16 cages de Faraday.

Les échantillons sont repris avec une solution de HNO_3 2% contenant 1,25 ppb de thallium (Tl). La quantité rajoutée minimale est 0,5ml sinon elle est ajustée en fonction de la concentration en Pb de nos échantillons, variant de 4 à 6348 ppb, afin de ne pas saturer les détecteurs. L'ajout de Tl corrige le biais de masse (Woodhead, 2002). En effet, à l'ICP-MS les rapports isotopiques mesurés sont supérieurs à leurs valeurs vraies, car les isotopes lourds sont transmis de manière préférentielle dans le plasma. Pour ce faire, l'analyse récurrente du standard NBS-981 permet de déterminer le facteur de correction entre le Pb-Tl selon l'équation $\frac{R_t}{R_m} = (m_1/m_2)^f$ (avec R_t et R_m pour les ratios vrais et mesurés, m_1 et m_2 pour les masses d'intérêts, f pour le facteur de correction) qui pourra être appliqué aux rapports isotopiques du Pb mesurés (Belshaw et al. 1998). Les standards utilisés au début et à la fin de chaque session d'analyses sont le NBS-981, et à chaque 5 échantillons (Galer et Abouchami, 1998) et un standard interne (CGPB-1) mesuré chaque session. Le standard interne permet de surveiller la stabilité sur le long terme des résultats ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 37.978 \pm 0.021$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.698 \pm 0.007$; $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.592 \pm 0.008$; $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.1844 \pm 0.0002$; $n=50$; 2σ). Les blancs de procédure, correspondant à des blancs sur filtres propres de 1973 et 2013, mesurés par dilution isotopique donnent 313pg de Pb associé à une moyenne des rapports isotopiques de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 37.624 \pm 0.099$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.590 \pm 0.010$; $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.181 \pm 0.010$; $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.166 \pm 0.025$ ($n=4$; 2σ).

2.3 Détermination de la concentration en plomb

2.3.1 Préparation des échantillons

La préparation des échantillons pour déterminer la concentration en Pb est similaire à celle utilisée pour déterminer les isotopes du Pb. En effet, un cercle de 6 mm de diamètre d'échantillon prélevé au centre du filtre est déposé dans un bécher en téflon Savilex et submergé d'eau régale (HCl 6,2N et HNO_3 16N). Le bécher fermé est placé sur plaque chauffante à 110°C pendant 24h. Après une évaporation à sec, l'échantillon est repris avec du HNO_3 2% et dilué pour que la concentration soit comprise dans une gamme de 0,1 à 50 ppb.

2.3.2 Spectrométrie de masse ICP-MS

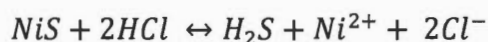
Les échantillons sont analysés avec un spectromètre de masse couplé induit, Thermo scientific (ICP-MSiCAP-Q). Une droite de calibration est réalisée avec 7 concentrations différentes (50ppb – 25ppb – 10ppb – 5ppb – 1ppb – 0,5ppb – 0,1ppb) du standard multi-éléments IV-ICP-MS-71A. Les blancs de procédure mesurés donnent une moyenne de 0,5pg ($n=4$).

2.4 Analyse des rapports isotopiques et détermination de la concentration en osmium

Deux méthodes distinctes ont été testées pour la préparation des échantillons avant son analyse isotopique par spectrométrie suivant la technique du «sparging». Ces deux méthodes ont été réalisées dans les laboratoires et les salles blanches de classe 100 du « Global River Observatory » à *Woods Hole Oceanographic Institute* (WHOI).

Étape 2 : La dissolution de la bille de NiS

La bille de NiS est placée dans un erlenmeyer de 125ml et du HCl 6,2N ACS est rajouté. On le chauffe à environ 200°C pour que la réaction suivante se produise :



Ainsi du gaz H_2S se forme à l'interface entre les billes de NiS et le HCl. Ce gaz va transporter les billes vers le haut, il va être relâché dans l'atmosphère arrivé à la surface. Les billes vont redescendre et ainsi de suite jusqu'à dissolution complète des billes. La solution finale est verte, car chargée en Ni^{2+} .

Étape 3 : Filtration de l'échantillon

La solution est filtrée à travers un filtre de cellulose de 35mm de diamètre avec des pores de 0,45µm. Le filtre en cellulose est rincé avec de l' H_2O pour rincer les pores et retirer le HCl résiduel et le Ni. Enfin, le filtre est entreposé dans un bécher propre de 33ml en téflon Savilex.

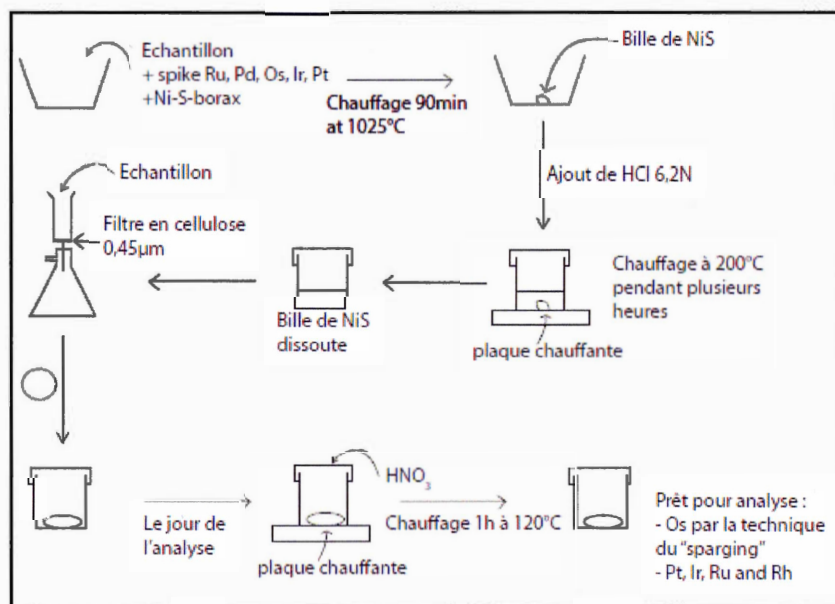


Figure 2-3 : Schéma de la méthode de la pyro-analyse par Ni-S pour analyser l'osmium, modifiée de Ravizza et Pyle (1997)

Méthode du four à haute pression

Le principe de cette méthode est de lessiver avec du HNO_3 sous forme gazeuse la surface et les micro-inclusions des filtres pouvant contenir de l'Os. Les échantillons sont disposés dans un milieu pressurisé afin de limiter la perte de OsO_4 tout en maintenant un environnement oxydant (Paul *et al.*, 2009).

Les filtres sont découpés en petits morceaux et insérés dans les tubes en quartz de 90ml. Le traceur LLcrust (Tableau 2-2) est ajouté ainsi que 4ml d' HNO_3 concentré de grade commercial. En effet, le HNO_3 de grade commercial est considéré plus propre en Os que le HNO_3 distillé, car l' OsO_4 s'accumulerait dans le distillat lors de la purification du HNO_3 (Sharma *et al.*, 2012). Les tubes en quartz sont fermés hermétiquement avec une capsule en quartz enrubannés de téflon. Le tube est placé dans un four à haute pression (HPA high pressure asher) de la marque Anton Paar. La chambre de confinement est pressurisée à 100 bars avec de l'azote et ensuite chauffer à 260°C pendant 1h30.

Les deux méthodes ont été faites en parallèle sur les mêmes filtres en verre afin de comparer les blancs de méthode (Tableau 2-3). La méthode du HPA présente des blancs plus faibles, elle est donc utilisée pour la préparation des échantillons.

Tableau 2-3 : Comparaison des blancs pour la méthode pyro-analyse par Ni-S et HPA.

	Pyro-analyse par Ni-S		HPA	
Blancs	Os pg	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	Os pg	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
1	5,93	0,6287	1,73	1,1902
2	4,42	0,5553	1,03	1,5272
3	3,94	0,6783	2,28	3,4155
4	1,74	0,3606	0,93	2,2336
Moyenne	4,01	0,5557	1,49	2,0916
Max	5,93	0,6783	2,28	3,4155
Min	1,74	0,3606	0,93	1,1902

Les blancs de procédure réalisés par la suite avec les échantillons en utilisant la méthode du HPA donnent 2.09 ± 0.04 pg ($n=6$; 2σ) et $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}=0.57 \pm 0.01$ ($n=6$; 2σ).

2.4.2 Spectrométrie de masse pour la mesure isotopique de l'osmium

Les échantillons sont analysés à l'aide d'un spectromètre de masse couplé induit, secteur magnétique et multi-collection Neptune ThermoElectron (MC-ICP-MS) à WHOI. Le spectromètre est équipé de 3 compteurs d'ions (IC6, IC7 et IC8). Pour couvrir l'ensemble des isotopes de l'Os, la détection se réalise sur 4 lignes d'acquisition séparées (Tableau 2-4).

Tableau 2-4 : Lignes d'acquisitions des isotopes de l'osmium

Numéro de ligne	IC6	IC7	IC8	Durée d'acquisition (s)
1	^{185}Re	^{187}Os	^{189}Os	8
2	^{188}Os	^{190}Os	^{192}Os	4
3	^{190}Os	^{192}Pt	^{194}Pt	4
4	^{192}Os	^{194}Pt	^{196}Pt	2

Les interférences du Pt sur ^{190}Os et ^{192}Os sont corrigées avec les ratios masse/charge du ^{194}Pt et du ^{196}Pt . Les interférences du Re sur ^{187}Os sont corrigées avec les ratios masse/charge du ^{185}Re . Les interférences avec le Re sont en général faibles, car cet élément n'est pas volatil. La faible volatilité du Re dans les conditions du «sparging» occasionne peu d'interférences. Dans certains cas, lorsqu'une mousse se forme à la surface de la solution les interférences sont importantes. En effet, les bulles éclatent et projettent de fins aérosols qui sont entraînés dans le plasma par l'argon (Ar). La formation de cette mousse s'expliquerait en partie par la présence de matière organique (Sen et Peucker-Ehrenbrink, 2014).

La procédure d'utilisation de la technique du «sparging» est identique, quelle que soit la méthode de préparation des échantillons vue précédemment. L' OsO_4 en solution

est dilué dans 5ml d'eau Milli-Q et l'échantillon est prêt pour l'analyse. Le principe du «sparging», illustré à la Figure 2-4, se base sur la libération du OsO_4 de la solution par un bouillonnement de la solution avec un flux d'Ar qui va entraîner l' OsO_4 dans la torche à plasma (Hassler *et al.*, 2000).

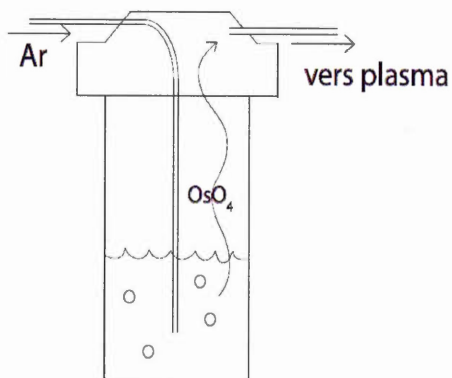


Figure 2-4 : Méthode du «sparging», modifiée d'après Hassler *et al.* (2000).

CHAPITRE III

CHARACTERISING THE LEVELS AND SOURCES OF THE HISTORICAL METAL CONTAMINATION IN THE ATMOSPHERE OF MONTREAL (CANADA) FROM 1973 TO 2013 BY COUPLING CHEMISTRY AND LEAD AND OSMIUM ISOTOPE RATIOS

Ce chapitre est présenté sous forme d'article scientifique, rédigé en anglais, qui sera soumis à la revue Canadian Journal of Earth Sciences. Il documente les résultats de ce mémoire et leurs interprétations.

Characterising the levels and sources of the historical metal contamination in the atmosphere of Montreal (Canada) from 1973 to 2013 by coupling chemistry and Lead and Osmium isotope ratios.

Bagur, M.¹, Widory, D.¹, Poirier, A.¹

¹Département des sciences de la Terre et de l'atmosphère et GEOTOP, Université du Québec à Montréal

Abstract

In 1969, the city of Montréal established a network of sampling stations to monitor the air quality on the island. Some of these stations collect aerosols, including total suspended particles (TSP), at various locations, representative of specific environments: downtown, harbour, road traffic, etc. Between 1973 and 2013 results show successive decreases in the TSP concentrations that correspond to the implementation of mitigation measures by the government. The study of the Pb atmospheric concentrations suggests three distinct periods: 1) 1973, with expected high atmospheric Pb concentrations, 2) between 1978 and 1988, a period corresponding to the phasing out of lead in gasoline in Canada (officially from 1974 to 1990), where Pb concentrations decreased at a approximate rate of $0.05\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{year}$, and 3) 1993 to 2013, a period during which atmospheric Pb concentrations still decrease but at a slower rate. The Pb and Os stable isotope analyses allows us to identify the major sources of metal contaminations during these periods as well as to characterise the evolution of their respective contributions. The combustion of leaded gasoline mainly explains the Pb isotope composition of the first period, emissions from US industries seem to be major contributors between 1988 and 2002. After 2002, atmospheric Pb in Montreal reflects a higher contribution from local Pb emitters. In contrast, Os atmospheric concentrations remain low over the same period, although Os isotope suggest an anthropogenic contribution from automobile catalytic converter and/or waste industries for the highest concentrations.

3.1 Introduction

Human activities have an impact on the global cycle of elements at the Earth's surface, their contributions varying depending on the element. For example, 80% of the lead (Pb) and 95% of osmium (Os) have an anthropogenic origin (Sen and Peucker-Ehrenbrink, 2012). The native peoples of Canada initiated mining

exploitation in the early 1800's and as a consequence modified their natural environment (Hipwell *et al.*, 2002). Canada is today considered as one of the major actors in mining exploitation (Natural Resources Canada, 2018). Particles containing heavy metals ejected into the atmosphere by human activities, such as mining, adversely impact the environment (e.g. Larsen *et al.*, 2001; Moldovan *et al.*, 2002) as well as the ecosystems and human health (e.g. Demayo *et al.*, 1982; Merget and Rosner, 2001). Recent studies have demonstrated that approaches based on isotope geochemistry are reliable and powerful tools to identify sources of environmental contamination as well as to evaluate their respective contributions (e.g. Widory *et al.*, 2004, 2018).

For example, the study of Pb isotopes brings additional information compared to the sole monitoring of its concentrations, such as tracking Pb sources in the environment (e.g. Cheng and Hu, 2010). The four major anthropic sources of Pb in the environment are the combustion of leaded gasoline, coal combustion, metallurgical activities and waste incineration (e.g. Komàrek *et al.*, 2008). The combustion of leaded gasoline dominated Pb atmospheric emissions between 1940 and 1980 (e.g. Komàrek *et al.*, 2008). In Canada, the typical $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio of lead ores varied from 0.920 to 1.190 (Sturges and Barrie, 1987) and was strongly controlled by the ores processed to manufacture the antiknock lead additives (i.e. tetraethyl lead or TEL; $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb}$). For example, ores from the Mississippi Valley show more radiogenic $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotope ratios, from 1.31 to 1.35 (Doe and Delevaux, 1972). Coal combustion is also an important source of Pb atmospheric emissions, whose isotope ratios are controlled by the geological context of the deposit. In North America, Chow and Earl (1972) reported a range of $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios from 1.126 to 1.252 for coal coming from six different geological provinces. Metallurgical processing also yield Pb isotope signatures specific to each industry. Foundries processing ores from Missouri have a $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ of 1.210-1.340 (Rabinowitz, 2002, 2005). The Horne smelter in Rouyn Noranda (Canada) processes local ores from the

Abitibi region and shows a less radiogenic isotope signature: $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.1215\text{--}1.1671$ (Simonetti *et al.*, 2004). Finally, waste incineration produces relatively constant $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios varying between 1.14 and 1.16 as reported by Komárek *et al.* (2008) for several countries worldwide.

Osmium belongs to the Platinum Group Elements (PGE), a group that includes some of the least abundant elements in the continental crust (e.g. Rauch *et al.*, 2009). Os is a trace metal commonly found as an impurity among the other PGE due to its strong association with them (Rodushkin *et al.*, 2007). Concentrations of PGE in the air are a serious concern as they have been shown to induce asthma, nausea and dermatitis among other pathologies (e.g. Ravindra *et al.*, 2004). Metallic Os is considered inert but when oxidised as osmium tetroxide (OsO_4) it becomes toxic at concentrations as low as 10^{-7} g.m^3 in the air (Lenntech, 2019). While platinum (Pt), palladium (Pd) and rhodium (Rh) have been widely documented in the urban atmosphere (e.g. Rauch *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2019 and references therein), to our knowledge, only a few studies have considered Os so far (e.g. Rauch *et al.*, 2005, 2006; Sen *et al.*, 2013, 2016). Although a trace metal, anthropogenic activities have recently increased Os concentrations in the environment (e.g. Rauch *et al.*, 2004). Crustal Os shows a typical $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ isotope ratio of ~ 1.4 (Peucker-Ehrenbrink and Jahn, 2001). Levasseur *et al.* (1999) reported a similar $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio of ~ 1.38 for the local background in Montreal. While Os has few industrial uses (Chen *et al.*, 2009), including applications in electron and optical microscopy (Esser and Turekian, 1993), its presence as an impurity in automotive catalytic converters represents another contributor to the environment, with a $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ of 0.1–0.2 (Poirier and Gariépy, 2005). This is lower than the values reported by Widory *et al.* (2018) for $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios of 2.297 to 2.391 for the Horne (Rouyn Noranda, Quebec) and of 0.361–0.357 for the Copper Cliff (Sudbury, Ontario) smelters, respectively.

The objective of this study was to characterise the historical atmospheric metal contamination in Montreal between 1973 and 2013 through the study of aerosol archives collected downtown. We focused on Pb and Os, studying their concentrations and corresponding radiogenic isotope ratios with the aim of identifying the major source(s) of the metals as well as to evaluate the eventual variations of their respective contributions during the studied period.

3.2 Materials and methods

Aerosol (Total Suspended Particles; TSP) samples were collected in downtown Montreal by the RSQA (Réseau de surveillance de la qualité de l'air) of *Ville de Montréal* on the top of a fire station (latitude 45.497985; longitude -73.573094; floor height 14m) using a high-volume air sampler (average flow of 1.16m³/min) for 24 hours, following the method established by Environment Canada (Environnement Canada, 1973). In 2013, PM₁₀ (particulate matter with an aerodynamic diameter smaller than 10µm) represented 40% of the TSP fraction (*Ville de Montréal*, personal communication). The sampling site is located near major traffic roads and the Montreal old harbour. Aerosol samples were collected on pre-washed (rinsed under pressure with Milli-Q water and dried at 105°C for 18 hours) 203x254 mm fiberglass filters (Wathman). Samples were collected monthly for years 1973 and 2013, and twice a year (one sample in winter and one in summer) for years 1978, 1983, 1988, 1993, 1998, 2002, 2005, and 2009 to 2012.

All aerosols samples were prepared in a clean laboratory (class-100) at UQAM/Geotop for Pb analysis and at Woods Hole Oceanographic Institution for Os analysis. For Pb analysis, a 6 mm-diameter piece of the filter was cut and placed in a Savilex Teflon beaker and leached with *aqua regia* (HNO₃+3 HCl). Pb concentrations were measured by ICP-MS (iCAP-Q, ThermoScientific). Total

procedural blanks yield an average of 0.5pg ($n = 4$). For isotope measurements, Pb was purified on an anion exchange resin (BioRad AG1X-8, 200-400 mesh) HBr/HCl medium (Manhès *et al.* 1978). After chemical purification, samples were diluted in a 2% HNO_3 solution doped with thallium (Tl) to correct for the mass bias (Belshaw *et al.*, 1998; Woodhead, 2002) on a MC-ICP-MS (NuPlasma II), normalizing to NBS-981. An internal standard (CGPB-1) was also measured for long term stability monitoring ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 37.978 \pm 0.021$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.698 \pm 0.007$; $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.592 \pm 0.008$; $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.1844 \pm 0.0002$; $n=50$; 2σ). Procedural blanks were measured by isotope dilution and yielded 313 pg of Pb associated with an average $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 37.624 \pm 0.099$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.590 \pm 0.010$; $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.181 \pm 0.010$; $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.166 \pm 0.025$ ($n=4$; 2σ).

For the Os analysis, half of the filter was spiked with a solution enriched in ^{190}Os and leached with 4ml of commercial grade HNO_3 (Sharma *et al.*, 2012) at 260°C for 1h30 in a High Pressure Asher (HPA) pressurized with nitrogen (N_2). Leaching under pressure limits the loss of OsO_4 and maintains an oxidizing environment (Paul *et al.*, 2009). Os concentrations were determined by isotope dilution (Fassett and Paulsen, 1989). Os concentrations and $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ isotope ratio were measured by MC-ICP-MS (NEPTUNE, ThermoScientific) using the sparging method described in Hassler *et al.* (1999) and following the data acquisition technique described by Sen and Peucker-Ehrenbrink (2014). Data quality was evaluated by the repeated analysis of the LeobenOs Standard solution (LOsSt). Total procedural blanks were 2.09 ± 0.04 pg ($n=6$; 2σ) and $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0.57 \pm 0.01$ ($n=6$; 2σ).

Air mass back trajectories were calculated using the Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT) software available from the Air Resources Laboratory of the National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). Meteorological data were taken from the NOAA archives. Particles back trajectories were calculated using a backward total run time of 48 hours.

3.3 Results

3.3.1 Lead

Pb concentrations and isotope ratios as well as Os concentrations and the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios are reported in Table 3-1. Pb concentrations vary from 0.002 to 2.939 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ANNEXE C) between 1973 and 2013 (Figure 3-1).

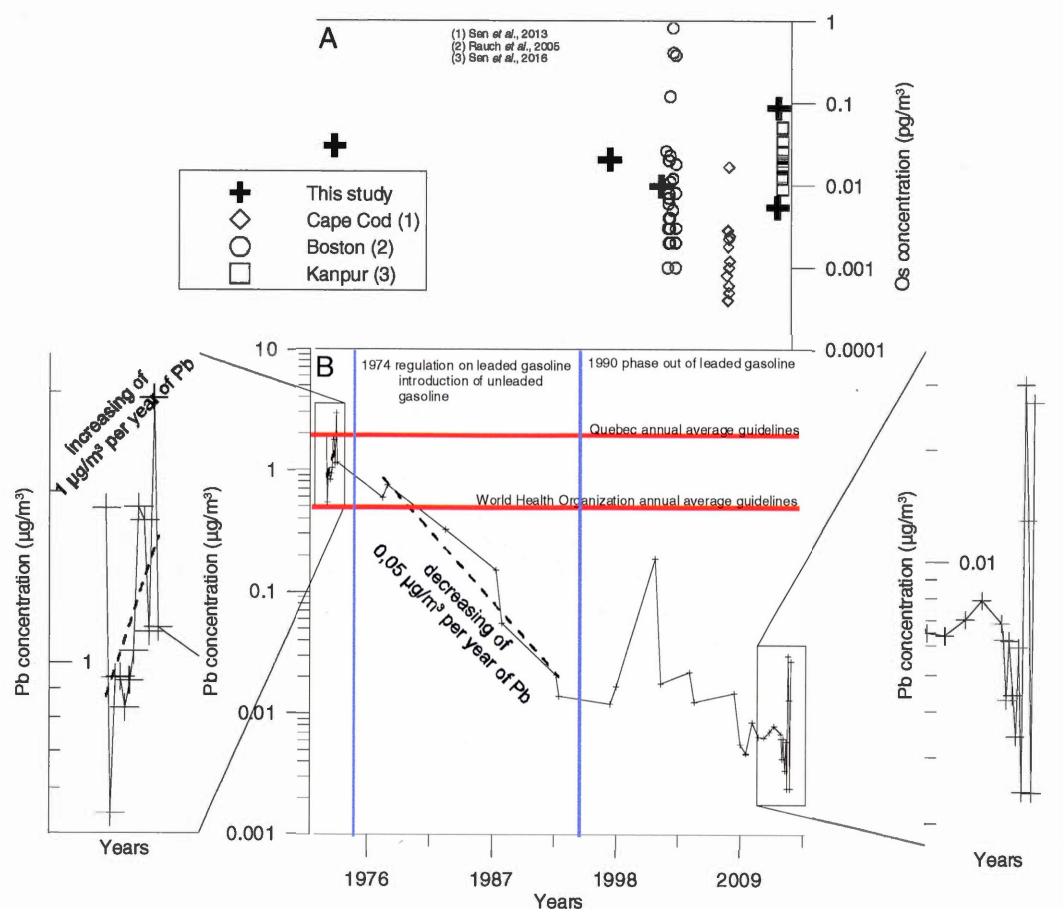


Figure 3-1 Atmospheric Pb and Os concentrations from 1973 to 2013. A) Os concentrations data are compared to data from Cape Cod (Sen *et al.*, 2013), Boston (Rauch *et al.*, 2009) and Kanpur (Sen *et al.*, 2016). B) Pb concentrations.

During 1973 Pb concentrations steadily increase at a rate of approximately $1 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{year}$, reaching $1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ at the end of the year, all exceeding the guidelines of $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ proposed in 2000 by the World Health Organisation (WHO). Canada started regulating leaded gasoline in the early 1970's and introduced unleaded gasoline in 1974. Figure 3-1 shows that atmospheric Pb concentrations rapidly reacted and started decreasing at a rough rate of $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{year}$ until 1993, consistent with the decrease observed at a larger scale (Wu and Boyle, 1997). After 1978 the Pb concentrations in the atmosphere of Montreal permanently complied with the WHO guidelines. Canada definitely banned leaded gasoline in 1990. Pb concentrations continued decreasing gradually after 1990 although 4 peaks are still observed: January 2002 ($[\text{Pb}] = 0.19 \mu\text{g}/\text{m}^3$), September 2013 ($[\text{Pb}] = 0.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$), October 2013 ($[\text{Pb}] = 0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$) and December 2013 ($[\text{Pb}] = 0.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$). We modeled the air mass back trajectories for these 4 sampling dates (Figure 3-2). All indicate an origin from the Great Lakes region, a heavily industrialized and populated region with major industries including chemical, manufacturing, agricultural and automotive industries (Great Lakes Bay Region, 2019) that are all recognised as eventual atmospheric Pb emitters.

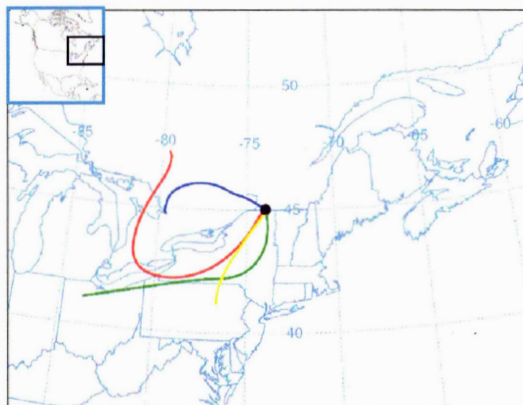


Figure 3-2 : 48h air mass back trajectories modeled using NOAA HYSPLIT: January 8th, 2002 in red; September 19th, 2013 in yellow; October 19th, 2013 in green; and December 18th, 2013 in blue. Meteorological data were taken from CDC1 and Montreal coordinates were used as the arrival point.

Variations are more pronounced in 1973 ($\Delta=2.40\mu\text{g}/\text{m}^3$) than in 2013 ($\Delta=0.03\mu\text{g}/\text{m}^3$). Pb concentrations in the TSP samples range from 4 to 6348 ppb, with an average value of 852 ± 1458 ppb, comparable to the range reported for other urban cities worldwide (e.g. De Miguel *et al.*, 1997). And no seasonal variation is observed.

The study of the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios between 1973 and 2013 allows discriminating 3 distinct periods (Figure 3-3): A) A first period between 1973 and 1983 that is expected to be dominated by emissions from the combustion of leaded gasoline, even after the introduction of catalytic converters. This period is characterized by a constant $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ of 1.141 ± 0.006 , consistent with the typical $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio reported by Sturges and Barrie (1987) for leaded gasoline in Canada by ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ from 0.920 to 1.190; Table 3-2) as well as with the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios reported for typical Canadian aerosols (1.094 to 1.177; Bollhöfer and Rosman, 2000; Table 3-2). A potential contribution from the Horne smelter located in Rouyn Noranda (620 km northwest of Montreal) cannot nevertheless be isotopically ruled out (Figure 3-3). B) A second period that covers 1988 to 2002 that we label as a transition period. This

transition period is characterized by a significant increase in the aerosol $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios that vary from 1.167 to 1.252. Except for its most radiogenic values, this $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ range is consistent with the isotope ranges reported by Bollhöfer and Rosman (2000) for Eastern US aerosols (from 1.173 to 1.231; Table 3-2) as well as combustion of the US Eastern province coals (1.189 to 1.222; Chow and Earl, 1972). C) The third period, covering years 2005 to 2013, is characterized by lower but variable $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios, ranging from 1.147 to 1.206. This isotope range, although more radiogenic than the one observed during the first period is similar to the emissions of the Horne smelter or the regional background (Gallon *et al.*, 2006; Widory *et al.*, 2018). And no seasonal variation is observed for these three periods.

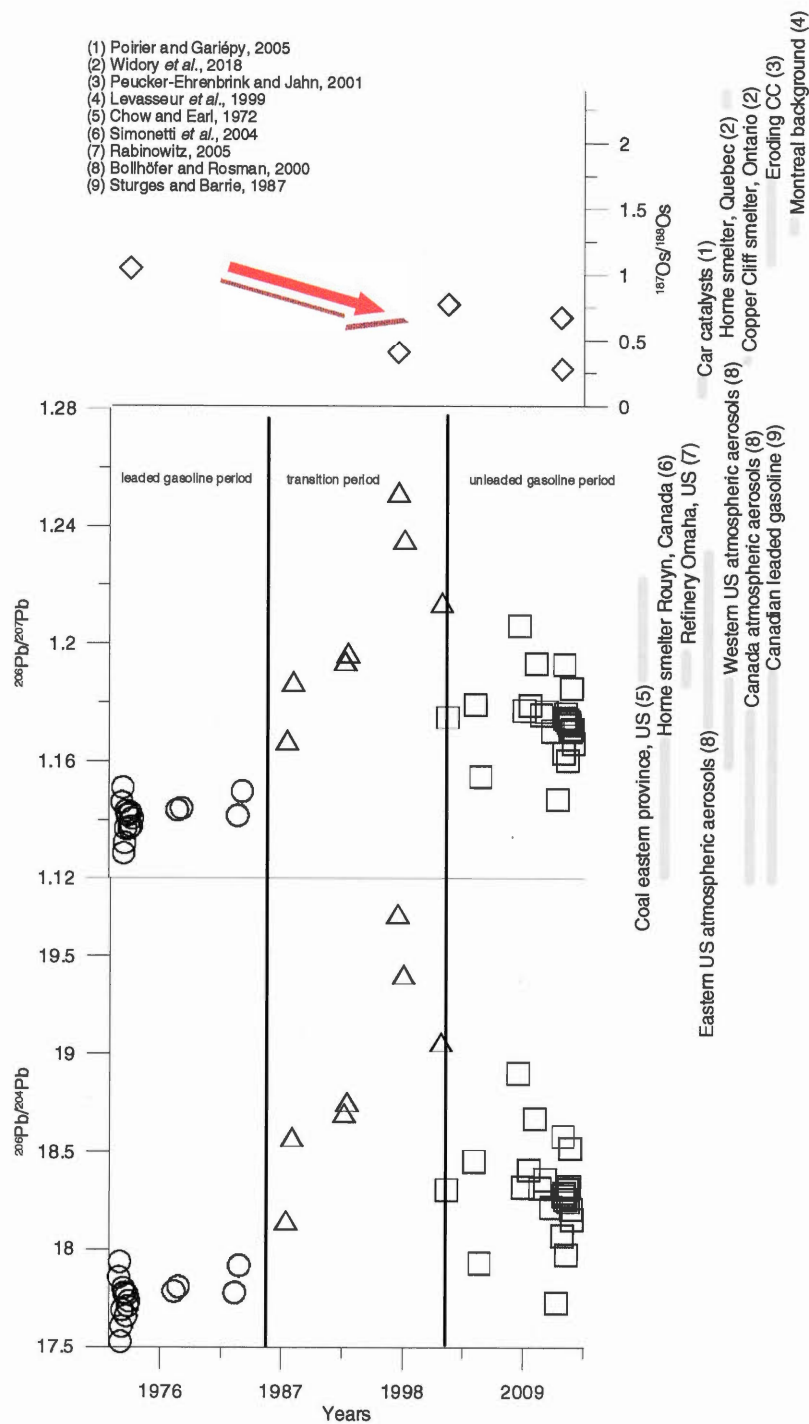


Figure 3-3 : $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ measured in TSP samples from 1973 to 2011

Table 3-1 : Pb and Os concentrations and corresponding isotope ratios in the TSP samples collected in Montreal.

Date of sampling	[Pb]		[Os]		$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	
	ppb	2σ	μg/m ³	ppt							2σ
1973-01-19	4109	60	1.873		17.856	15.581	37.629	1.146	2.415		
1973-02-18	1145	13	0.542		17.935	15.583	37.670	1.151	2.417		
1973-03-20	2035	23	0.939		17.527	15.530	37.317	1.129	2.403		
1973-04-19	1980	13	0.944		17.604	15.550	37.402	1.132	2.405		
1973-05-19	1785	13	0.832		17.689	15.557	37.483	1.137	2.409		
1973-06-18	2360	58	0.929		17.801	15.573	37.590	1.143	2.414		
1973-07-18	2272	28	1.048		17.777	15.570	37.570	1.142	2.413		
1973-08-17	4290	72	1.879		17.778	15.572	37.568	1.142	2.412		
1973-09-04			-	15.21	-					1.0453	0.017
1973-09-22	3831	22	1.781		17.658	15.529	37.414	1.137	2.409		
1973-10-22	2487	41	1.132		17.768	15.554	37.528	1.142	2.413		
1973-11-21	6348	63	2.939		17.709	15.564	37.520	1.138	2.411		
1973-12-21	2506	24	1.153		17.734	15.550	37.525	1.140	2.413		
1978-01-13	1071	16	0.588		17.785	15.554	37.558	1.143	2.415		
1978-06-01	1200	13	0.757		17.808	15.566	37.558	1.144	2.413		
1983-07-23	459	4	0.327		17.778	15.575	37.535	1.141	2.410		
1983-12-16	202	0.4			17.917	15.583	37.641	1.150	2.415		
1988-01-10	219	2	0.150		18.150	15.549	37.821	1.167	2.432		
1988-07-08	83	1	0.056		18.575	15.646	38.247	1.187	2.445		
1993-04-01	41	0.2	0.021		18.699	15.657	38.366	1.194	2.450		
1993-07-08	27	1	0.014		18.756	15.669	38.449	1.197	2.454		
1998-01-05			-	9.5	-					0.413	0.004
1998-01-17	17	0.2	0.012		19.719	15.753	38.808	1.252	2.463		
1998-07-28	28	0.2	0.017		19.407	15.703	38.648	1.236	2.461		

2002-01-08	321	2	0.189	4.71	0.15	0.0097	19.061	15.694	38.600	1.214	2.460	0.771	0.043
2002-07-01													
2002-07-19	28	0.5	0.018				18.306	15.579	38.018	1.175	2.440		
2005-01-22	32	0.2	0.022				18.452	15.645	38.197	1.179	2.442		
2005-07-15	24	0.2	0.012				17.932	15.529	37.649	1.155	2.424		
2009-01-13	27	0.2	0.015				18.903	15.669	38.312	1.206	2.445		
2009-07-12	10	0.1	0.006				18.318	15.560	37.415	1.177	2.405		
2010-01-08	8	0.2	0.005				18.406	15.611	37.736	1.179	2.417		
2010-07-13	15	0.4	0.009				18.669	15.645	38.145	1.193	2.438		
2011-01-15	11	0.2	0.006				18.313	15.575	37.685	1.176	2.420		
2011-07-14	11	0.2	0.006				18.360	15.599	37.761	1.177	2.421		
2012-02-03	11	0.3	0.0873				18.215	15.563	37.534	1.170	2.412		
2012-07-14	14	0.2	0.0054				17.726	15.455	37.150	1.147	2.404		
2012-10-06				50.75	0.36	0.007						0.672	0.002
2012-11-11				3.18	0.04	0.008						0.282	0.014
2013-01-22	11	0.1	0.007				18.071	15.539	37.679	1.163	2.425		
2013-02-15	10	0.2	0.006				18.579	15.572	37.887	1.193	2.433		
2013-03-17	7	0.1	0.004				18.274	15.555	37.529	1.175	2.413		
2013-04-16	10	0.1	0.006				18.290	15.548	37.642	1.176	2.421		
2013-05-16	8	0.1	0.004				18.255	15.546	37.586	1.174	2.418		
2013-06-15	6	0.1	0.003				17.974	15.493	37.278	1.160	2.406		
2013-07-15	10	0.1	0.006				18.309	15.600	37.684	1.174	2.416		
2013-08-14	4	0.1	0.002				18.244	15.560	37.599	1.172	2.416		
2013-09-19	52	1	0.030				18.323	15.656	37.942	1.170	2.423		
2013-10-19	22	1	0.013				18.518	15.629	38.096	1.185	2.437		
2013-11-18	4	0.1	0.002				18.208	15.543	37.649	1.171	2.422		
2013-12-18	47	4	0.027				18.154	15.568	37.769	1.166	2.426		

Table 3-2 : Ranges of Pb isotope ratios for potential sources of atmospheric Pb in Montreal.

	Period	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	References
Canadian aerosols	1994-1999	1.094-1.177	2.365-2.438	16.98-18.21			Bollhöfer and Rosman (2000)
Canadian leaded gasoline	1983-1986	0.920-1.190					Sturges and Barrie (1987)
Montreal's region aerosols	1973-1983	1.129-1.151	2.403-2.417	17.53-17.95	15.53-15.58	37.32-37.67	This study
	1988-2002	1.167-1.252	2.432-2.463	18.15-19.72	15.55-15.75	37.82-38.81	This study
	2002-2013	1.147-1.206	2.404-2.445	17.73-18.90	15.46-15.67	37.15-38.31	This study
East Canadian leaded gasoline	1973-1983	1.129-1.151	2.403-2.417	17.53-17.95	15.53-15.58	37.32-37.67	This study

3.3.2 Osmium

Os concentrations vary from 0.005 to 0.087pg/m³ between 1973 and 2013 (Figure 3-1), a range similar to the one observed in Cape Cod (Sen *et al.*, 2013), Boston (Rauch *et al.*, 2005) and Kanpur, India (Sen *et al.*, 2016). The average concentration is 0.03±0.03pg/m³, similar to the one calculated in Boston by Rauch *et al.* (2005) for the years 2002-2003. Osmium concentrations in the aerosols range from 3 to 51ppt, with an average value of 17±19ppt and the corresponding ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os ratios vary from 0.282 to 1.045 (Figure 3-3). This isotope range is similar to the one measured in Cape Cod (Sen *et al.*, 2013) and Kanpur (Sen *et al.*, 2016), and in the lower range of the one measured in Boston (Rauch *et al.*, 2005). While Sen *et al.* (2016) identified solely automobile catalyst-derived materials as the main contamination source in Kanpur, studies in Cape Cod and Boston concluded that ore smelting processes were also contributing to the regional Os atmospheric budget. Although working on a limited dataset, our results show that aerosols collected in 1973 yield the most radiogenic Os isotope ratio (¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os=1.045), with a value approaching the ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os ratio of 1.4 reported by Peucker-Ehrenbrink and Jahn (2001) for the crustal Os. Levasseur *et al.* (1999) reported a similar ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os ratio of ~1.38 for the local background in Montreal. This suggests that the source of this Os may be natural with inputs from some non-radiogenic anthropogenic sources, as all mantle-derived osmium is generally characterised by low ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os ratios. Other aerosol samples, collected in 1998, 2002 and 2012 (i.e. after the introduction of unleaded gasoline, catalytic converters and the implementation of the gasoline regulation in 1990) yield lower ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os, which is expected for most anthropogenic Os sources.

3.4 Discussion

We used a dual approach of coupling ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb vs ²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb (Figure 3-4) and the classical ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb vs 1/[Pb] diagram (Figure 3-5) to investigate the origin of Pb in

the atmosphere of Montreal between 1973 and 2013. Results confirm that the 1973-1983 samples form a compact group of data that can be completely attributed to emissions from Canadian road traffic (Figure 3-4 and Figure 3-5). This is followed by a transition period (1988-2002), coinciding with the phasing out of lead in gasoline that is characterised by a simultaneous increase in the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios (Figure 3-4). These higher isotope ratios are consistent with those of typical US aerosols defined by Bollhöfer and Rosman (2000), reflecting long distance contamination (Mukai *et al.*, 1994). These secondary sources are likely industrial as the isotope ratio characteristics overlap those of ores and coals processed from different locations (Figure 3-4).

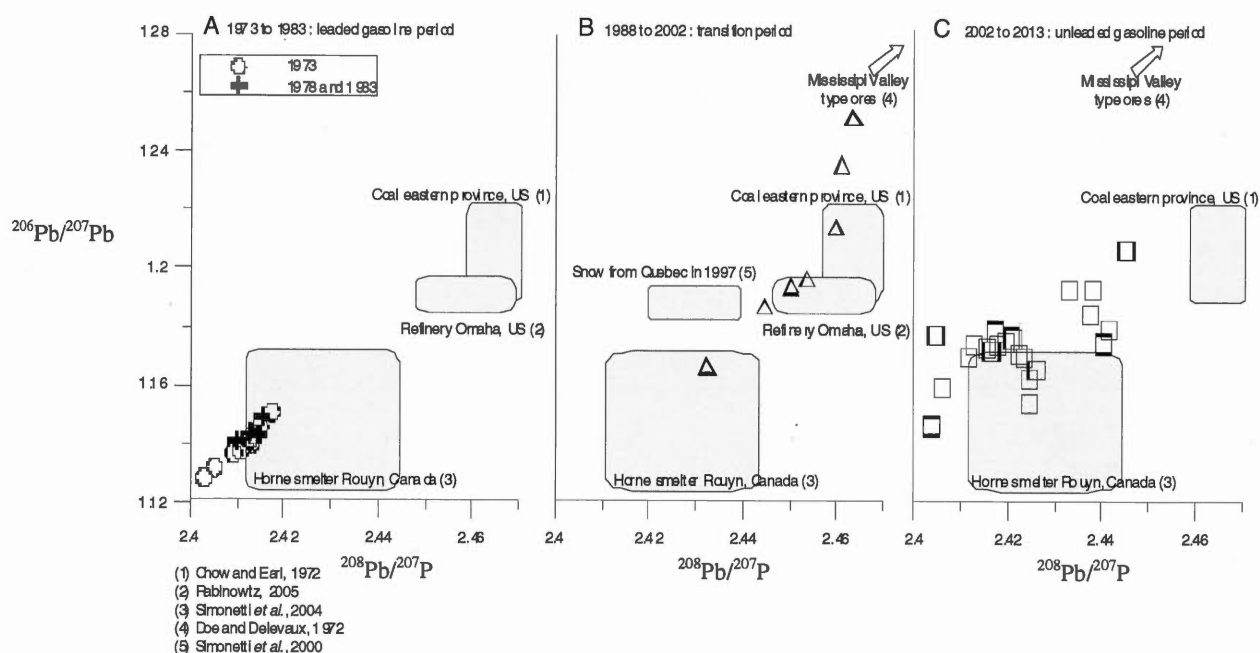


Figure 3-4 : $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ measured in the TSP samples between 1973 and 2013. A) Leaded gasoline period. B) Transition period. C) Unleaded gasoline period.

Although the average $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio of 1.18 (Sturges and Barrie, 1987) for the US road traffic is compatible with the lowest isotope ratios we measured during the transition period, it is not expected to impact the air quality as Pb in gasoline was phased out during the early 90's. The lower $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ probably reflect mixed contributions between these US sources and those from Quebec, including local smelters such as the one located in Rouyn Noranda that produces less radiogenic ratios ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,121$ to $1,167$; Simonetti *et al.*, 2004). After 2002, during the unleaded gasoline period, atmospheric Pb concentrations continue to decrease and their isotope ratios show a greater contribution of natural Pb from continental crust but also from an unidentified source ("A" in Figure 3-5) that is characterised by low $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (<1.15). At these relatively moderate to low Pb atmospheric concentrations, identifying the major vectors of contamination becomes more difficult as the isotope ratios may result from the mixing of inputs from local or more distanced sources. Among them, the impact of airport emissions may be considered as a recent study highlighted the presence of metals, including Pb, in aerosols collected in the vicinity of the Montreal airport (Rahim *et al.*, 2019). The Pierre Eliot Trudeau airport expanded during the 00's to increase its capacity in order to accommodate its increasing traffic (*Aéroports de Montréal*, 2014). Although banished in automotive gasoline, tetraethyl Pb is still present in kerosene (Almeida *et al.*, 2016) and has been shown to impact air quality in the US (Carr *et al.*, 2011). To our knowledge, no study has ever measured Pb isotope ratios in kerosene but it could be expected that the addition of this tetraethyl Pb would give it isotope ratios that were similar to those measured in former leaded gasoline. Other potential sources that may be invoked to identify source A in Figure 3-5 include building construction that emits aerosols (directly or by re-suspension from displaced soils) that ultimately impact air (Habeebullah, 2013) and ecosystem quality around the work location (Cline *et al.*, 1982). In 2013, the city of Montreal recorded 112 construction sites (*Montréal en statistiques*, 2013). End member A could thus be a consequence of one or more of these activities, raising the need for further studies to characterise their

respective Pb concentrations and corresponding isotope ratios, in order to test these hypotheses.

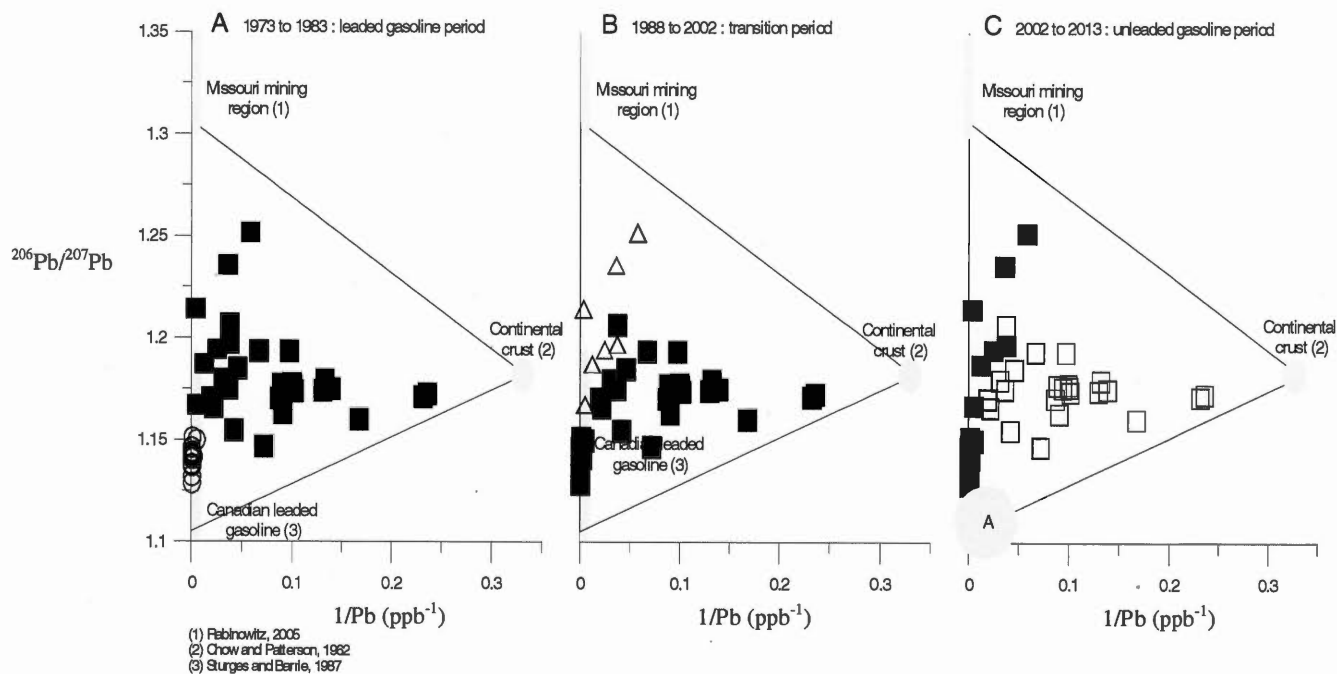


Figure 3-5 : $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs the reciprocal of the Pb concentrations measured in the TSP samples between 1973 and 2013. A) Leaded gasoline period. B) Transition period. C) Unleaded gasoline period.

On the other hand, Os isotope ratios and concentrations are consistent with data from other cities such as Cape Cod (Sen *et al.*, 2013), Boston (Rauch *et al.*, 2005) and Kanpur (Sen *et al.*, 2016) as shown in Figure 3-6. Rauch *et al.* (2005) used a 0.1 pg Os/m^3 threshold to decipher between a natural ($<0.1 \text{ pg Os/m}^3$) and an anthropogenic ($>0.1 \text{ pg Os/m}^3$) origin for the atmospheric Os. Using this threshold our data suggest that the Os in all our samples would have a natural origin (Figure 3-6).

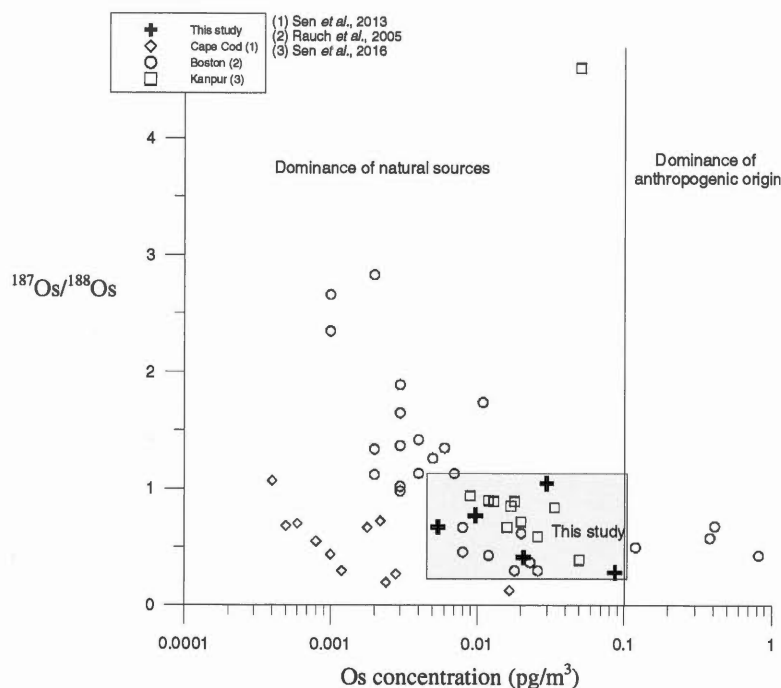


Figure 3-6 : $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ vs Os concentrations measured in the TSP samples. Data are compared to Cape Cod (Sen and *al.*, 2013), Boston (Rauch and *al.*, 2005) and Kanpur (Sen and *al.*, 2016). The $0.1 \text{ pg}/\text{m}^3$ threshold discriminating natural and anthropogenic origins is adapted from Rauch *et al.* (2005)

However, Figure 3-7 illustrates a change in the source of atmospheric Os in Montreal over time. Most of the samples, with the exception of the sample collected in 1973, have Os concentrations and $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios that are intermediate between the Montreal local background defined by Levasseur *et al.* (1999) and a non-radiogenic endmember ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} < 0.28$) that is consistent with emissions from automobile catalytic converters and industrial waste (e.g. Williams and Turekian, 2002; Poirier and Gariépy, 2005). Although the aerosols collected in 1973 slightly differ from the others in Figure 3-7, mostly due to a more radiogenic $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio, the local background seems the most probable source of Os for this sample.

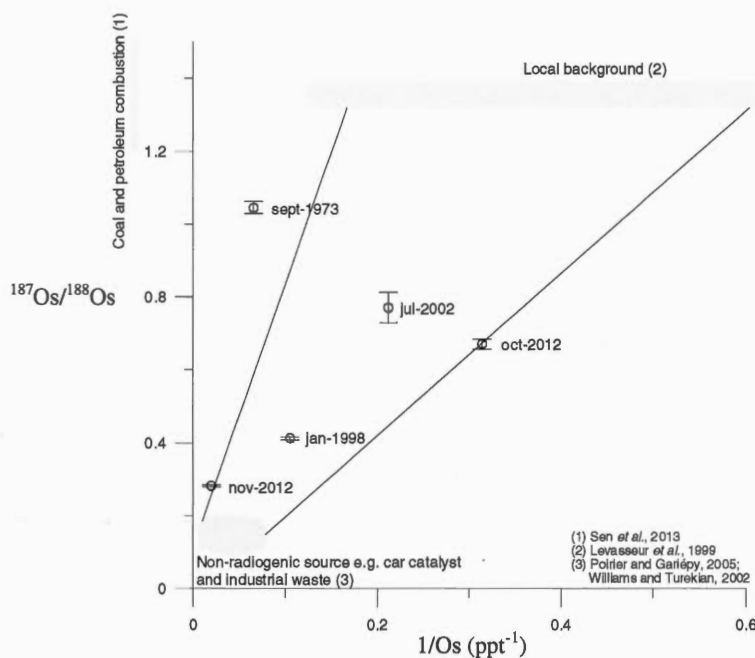


Figure 3-7 : $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ vs the reciprocal of the Os concentrations measured in the TSP samples. The characteristic of the potential endmembers are taken from the literature.

3.5 Conclusion

Human activities, especially industrialization, have greatly influenced the global cycle of elements in the Earth's atmosphere. However, environmental regulations, such as the phasing out of leaded gasoline for Pb, were implemented in order to decrease the environmental impact of atmospheric Pb. In Canada, these regulations significantly reduced Pb concentrations in Montreal's ambient air: i) Between 1973 and 1983, our results confirm that leaded gasoline overwhelmed atmospheric Pb contamination. ii) After the complete phasing out of leaded gasoline in 1990, our results detected secondary sources characterized by more radiogenic Pb isotope ratios, that probably originated from US industries by atmospheric transportation. iii) The following 2002 to 2013 period sees a continuous decrease in the Pb atmospheric

contamination in Montreal, nonetheless resulting from a mixing of numerous sources but with a more pronounced contribution of terrigenous Pb. A full identification of these sources requires further studies and we suggest that kerosene from aircraft as well as dust from construction sites should be considered as potential sources. Although we were only able to measure a limited number of samples for their Os isotope ratios, our results still hint that atmospheric Os isotope ratios are dominated by contributions from local background. However, from 1998 to 2012, our results indicate a growing impact of a non-radiogenic (i.e. low $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$) anthropogenic source compatible with emissions from automobile catalytic converters and/or industrial waste. Further coupling of Os isotope ratios with other PGE concentrations such as Pt, Pd, Rh and Ir should help better differentiate these anthropogenic sources and evaluate their respective impacts on Montreal's atmosphere.

3.6 References

Aéroports de Montréal (2014). Montréal-Trudeau, d'hier à demain. Recovered from https://www.admtl.com/sites/default/files/Dhier_Demain.pdf

Almeida, E. S., Richter, E. M., & Munoz, R. A. (2016). Voltammetric lead determination in aviation fuel samples using a screen-printed gold electrode and batch-injection analysis. *Electroanalysis*, 28(3), 633-639.

Belshaw, N. S., Freedman, P. A., O'nions, R. K., Frank, M., & Guo, Y. (1998). A new variable dispersion double-focusing plasma mass spectrometer with performance illustrated for Pb isotopes. *International Journal of Mass Spectrometry*, 181(1-3), 51-58.

Bollhöfer, A., & Rosman, K. J. R. (2001). Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Northern Hemisphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(11), 1727-1740.

Carr, E., Lee, M., Marin, K., Holder, C., Hoyer, M., Pedde, M., ... & Touma, J. (2011). Development and evaluation of an air quality modeling approach to assess

near-field impacts of lead emissions from piston-engine aircraft operating on leaded aviation gasoline. *Atmospheric Environment*, 45(32), 5795-5804.

Chen, C., Sedwick, P. N., & Sharma, M. (2009). Anthropogenic osmium in rain and snow reveals global-scale atmospheric contamination. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(19), 7724-7728.

Cheng, H., & Hu, Y. (2010). Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: a review. *Environmental Pollution*, 158(5), 1134-1146.

Chow, T. J., & Earl, J. L. (1972). Lead isotopes in North American coals. *Science*, 176(4034), 510-511.

Cline, L. D., Short, R. A., & Ward, J. V. (1982). The influence of highway construction on the macroinvertebrates and epilithic algae of a high mountain stream. *Hydrobiologia*, 96(2), 149-159.

De Miguel, E., Llamas, J. F., Chacón, E., Berg, T., Larssen, S., Røyset, O., & Vadset, M. (1997). Origin and patterns of distribution of trace elements in street dust: unleaded petrol and urban lead. *Atmospheric Environment*, 31(17), 2733-2740.

Doe, B. R., & Delevaux, M. H. (1972). Source of lead in southeast Missouri galena ores. *Economic Geology*, 67(4), 409-425.

Environment Canada, Méthode uniforme de référence pour la mesure des particules en suspension dans l'atmosphère (échantillonnage à grand débit). *Rapport EPS 1-AP-73-2*, 1973.

Esser, B. K., & Turekian, K. K. (1993). The osmium isotopic composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(13), 3093-3104.

Fassett, J. D., & Paulsen, P. J. (1989). Isotope dilution mass spectrometry for accurate elemental analysis. *Analytical chemistry*, 61(10), 643A-649A.

Gallon, C., Tessier, A., Gobeil, C., & Carignan, R. (2006). Historical perspective of industrial lead emissions to the atmosphere from a Canadian smelter. *Environmental science & technology*, 40(3), 741-747.

Great Lakes bay Region (2019). Major industries. Recovered from <http://greatlakesbay.com/work/major-industries/>.

Habeebullah, T. M. (2013). An Analysis of Air Pollution in Makkah-a View Point of Source Identification. *Environment Asia*, 6(2).

Hassler, D. R., Peucker-Ehrenbrink, B., & Ravizza, G. E. (2000). Rapid determination of Os isotopic composition by sparging OsO_4 into a magnetic-sector ICP-MS. *Chemical Geology*, 166(1-2), 1-14.

Hipwell, W., Mamen, K., Weitzner, V., & Whiteman, G. (2002). Aboriginal peoples and mining in Canada: Consultation, participation and prospects for change. *Ottawa: North-South Institute*, 10.

Komárek, M., Ettler, V., Chrástný, V., & Mihaljevič, M. (2008). Lead isotopes in environmental sciences: a review. *Environment international*, 34(4), 562-577.

Larsen, T. S., Kristensen, J. A., Asmund, G., & Bjerregaard, P. (2001). Lead and zinc in sediments and biota from Maarmorilik, West Greenland: an assessment of the environmental impact of mining wastes on an Arctic fjord system. *Environmental Pollution*, 114(2), 275-283.

Lenntech. (2019) Osmium-Os. Recovered from <https://www.lenntech.com/periodic/elements/os.htm>

Levasseur, S., Birck, J. L., & Allegre, C. J. (1999). The osmium riverine flux and the oceanic mass balance of osmium. *Earth and Planetary Science Letters*, 174(1-2), 7-23.

Manhes, G., Minster, J. F., & Allegre, C. J. (1978). Comparative uranium-thorium-lead and rubidium-strontium study of the Saint Severin amphoterite: Consequences for early solar system chronology. *Earth and Planetary Science Letters*, 39(1), 14-24.

Merget, R., & Rosner, G. (2001). Evaluation of the health risk of platinum group metals emitted from automotive catalytic converters. *Science of the Total Environment*, 270(1-3), 165-173.

Moldovan, M., Palacios, M. A., Gomez, M. M., Morrison, G., Rauch, S., McLeod, C., ... & Bocca, B. (2002). Environmental risk of particulate and soluble platinum

group elements released from gasoline and diesel engine catalytic converters. *Science of the Total Environment*, 296(1-3), 199-208.

Montréal en statistiques (2013). Chantiers de construction en cours – Agglomération de Montréal. Recovered from http://ville.montreal.qc.ca/pls/portal/docs/PAGE/MTL_STATS_FR/MEDIA/DOCUMENTS/CHANTIERS_D%C9C_2013.PDF

Mukai, H., Tanaka, A., Fujii, T., & Nakao, M. (1994). Lead isotope ratios of airborne particulate matter as tracers of long-range transport of air pollutants around Japan. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 99(D2), 3717-3726.

Natural Resources Canada (2018). Minerals and the economy. Recovered from <https://www.nrcan.gc.ca/mining-materials/facts/minerals-economy/20529>

Paul, M., Reisberg, L., & Vigier, N. (2009). A new method for analysis of osmium isotopes and concentrations in surface and subsurface water samples. *Chemical Geology*, 258(3-4), 136-144.

Peucker-Ehrenbrink, B., & Jahn, B. M. (2001). Rhenium-osmium isotope systematics and platinum group element concentrations: Loess and the upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2(10).

Poirier, A., & Gariépy, C. (2005). Isotopic signature and impact of car catalysts on the anthropogenic osmium budget. *Environmental science & technology*, 39(12), 4431-4434.

Rabinowitz, M. B. (2002). Isotopic characterization of various brands of corroding grade refined lead metal. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 69(4), 501-508.

Rabinowitz, M. B. (2005). Lead isotopes in soils near five historic American lead smelters and refineries. *Science of the Total Environment*, 346(1-3), 138-148.

Rahim, M. F., Pal, D., & Ariya, P. A. (2019). Physicochemical studies of aerosols at Montreal Trudeau Airport: The importance of airborne nanoparticles containing metal contaminants. *Environmental Pollution*, 246, 734-744.

- Rauch, S., Hemond, H. F., & Peucker-Ehrenbrink, B. (2004). Recent changes in platinum group element concentrations and osmium isotopic composition in sediments from an urban lake. *Environmental science & technology*, 38(2), 396-402.
- Rauch, S., Hemond, H. F., Peucker-Ehrenbrink, B., Ek, K. H., & Morrison, G. M. (2005). Platinum group element concentrations and osmium isotopic composition in urban airborne particles from Boston, Massachusetts. *Environmental science & technology*, 39(24), 9464-9470.
- Rauch, S., Peucker-Ehrenbrink, B., Molina, L. T., Molina, M. J., Ramos, R., & Hemond, H. F. (2006). Platinum group elements in airborne particles in Mexico City. *Environmental science & technology*, 40(24), 7554-7560.
- Rauch, S., Peucker-Ehrenbrink, B., Kylander, M. E., Weiss, D. J., Martinez-Cortizas, A., Heslop, D., ... & Hemond, H. F. (2009). Anthropogenic forcings on the surficial osmium cycle. *Environmental science & technology*, 44(3), 881-887.
- Ravindra, K., Bencs, L., & Van Grieken, R. (2004). Platinum group elements in the environment and their health risk. *Science of the total environment*, 318(1-3), 1-43.
- Rodushkin, I., Engström, E., Sörlin, D., Pontér, C., & Baxter, D. C. (2007). Osmium in environmental samples from Northeast Sweden. Part II. Identification of anthropogenic sources. *Science of the total environment*, 386(1-3), 159-168.
- Sen, I. S., & Peucker-Ehrenbrink, B. (2012). Anthropogenic disturbance of element cycles at the Earth's surface. *Environmental science & technology*, 46(16), 8601-8609.
- Sen, I. S., Peucker-Ehrenbrink, B., & Geboy, N. (2013). Complex anthropogenic sources of platinum group elements in aerosols on Cape Cod, USA. *Environmental science & technology*, 47(18), 10188-10196.
- Sen, I. S., & Peucker-Ehrenbrink, B. (2014). Determination of osmium concentrations and $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ of crude oils and source rocks by coupling high-pressure, high-temperature digestion with sparging OsO_4 into a multicollector inductively coupled plasma mass spectrometer. *Analytical chemistry*, 86(6), 2982-2988.
- Sen, I. S., Mitra, A., Peucker-Ehrenbrink, B., Rothenberg, S. E., Tripathi, S. N., & Bizimis, M. (2016). Emerging airborne contaminants in India: Platinum Group

Elements from catalytic converters in motor vehicles. *Applied Geochemistry*, 75, 100-106.

Sharma, M., Chen, C., & Blazina, T. (2012). Osmium contamination of seawater samples stored in polyethylene bottles. *Limnology and Oceanography: Methods*, 10(9), 618-630.

Simonetti, A., Gariépy, C., & Carignan, J. (2000). Pb and Sr isotopic compositions of snowpack from Québec, Canada: Inferences on the sources and deposition budgets of atmospheric heavy metals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(1), 5-20.

Simonetti, A., Gariépy, C., Banic, C. M., Tanabe, R., & Wong, H. K. (2004). Pb isotopic investigation of aircraft-sampled emissions from the Horne smelter (Rouyn, Québec): Implications for atmospheric pollution in northeastern North America. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(16), 3285-3294.

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.

Widory, D., Roy, S., Le Moullec, Y., Goupil, G., Cocherie, A., & Guerrot, C. (2004). The origin of atmospheric particles in Paris: a view through carbon and lead isotopes. *Atmospheric Environment*, 38(7), 953-961.

Widory, D., Vautour, G., & Poirier, A. (2018). Atmospheric dispersion of trace metals between two smelters: An approach coupling lead, strontium and osmium isotopes from bioindicators. *Ecological Indicators*, 84, 497-506.

Williams, G. A., & Turekian, K. K. (2002). Atmospheric supply of osmium to the oceans. *Geochimica et cosmochimica acta*, 66(21), 3789-3791.

Woodhead, J. (2002). A simple method for obtaining highly accurate Pb isotope data by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17(10), 1381-1385.

Wu, J., & Boyle, E. A. (1997). Lead in the western North Atlantic Ocean: Completed response to leaded gasoline phaseout. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(15), 3279-3283.

Zhang, L., Wang, Y., Liu, Y., Li, Z., & Li, X. (2019). Variation of platinum group elements (PGE) in airborne particulate matter (PM_{2.5}) in the Beijing urban area,

China: A case study of the 2014 APEC summit. *Atmospheric environment*, 198, 70-76.

CONCLUSIONS

Depuis leur apparition, les activités humaines influencent le cycle des éléments de l'atmosphère terrestre. Cependant, les réglementations environnementales, telle que l'élimination de l'essence avec additif de Pb, ont été votées pour diminuer leur impact sur l'environnement. Par conséquent, les réglementations mises en vigueur au Canada sur l'essence avec additif en Pb ont significativement réduit les concentrations en Pb de l'air ambiant à Montréal. En effet, l'analyse des isotopes du Pb permet de distinguer les différentes sources de contamination en Pb au cours du temps : i) Entre 1973 et 1983, nos résultats confirment que l'essence avec additif en Pb représente la principale source de contamination du Pb atmosphérique. ii) Après l'élimination complète de l'essence avec additif en Pb en 1990, nos résultats montrent que les sources secondaires détectées sont caractérisées par des rapports isotopiques en Pb plus radiogénique et probablement émis par les industries américaines et transportées par le vent. iii) La période suivante de 2002 à 2013 montre une diminution continue de la contamination atmosphérique en Pb à Montréal, résultant d'un mélange de nombreuses sources, mais avec une importante contribution du Pb terrigène. Pour identifier ces sources, des études complémentaires seraient nécessaires et nous suggérons de considérer le kérosène des avions ainsi que la poussière provenant des sites de construction comme sources potentielles. Bien que nous avons réussi à mesurer un nombre limité de rapports isotopiques d'Os sur nos échantillons, nos résultats montrent que la contribution du bruit de fond local est dominante. Cependant, de 1998 à 2012, nos résultats indiquent la contribution croissante d'une source anthropique non-radiogénique (i.e. faible $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$) compatible avec les émissions des convertisseurs catalytiques des automobiles et/ou des déchets industriels. Un couplage des rapports isotopiques de l'Os avec des concentrations

d'EGP tels que Pt, Pd, Rh et Ir aiderait à mieux différencier les sources anthropiques et évaluer leur impact respectif sur l'atmosphère montréalaise.

ANNEXE A

ÉVÈNEMENTS MARQUANTS CONCERNANT LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE AU QUÉBEC

Modifié de Ministère Environnement et Lutte contre les changements climatiques,
(2019).

Année	Évènements marquants
1971	Normes d'émission pour le CO (Loi sur la sécurité des véhicules automobiles)
1973	Règlement sur l'essence sans plomb
1974	Règlement sur l'essence au plomb Introduction du catalyseur à oxydation pour les véhicules automobiles neufs (resserrement des normes d'émission du CO et nouvelle norme pour les COV) Introduction de l'essence sans plomb sur le marché
1987	Loi sur la sécurité des véhicules automobiles (resserrement des normes d'émission pour le CO et les COV et nouvelle norme pour les NO _x)
1990	Élimination de la commercialisation de l'essence au plomb
1997	Règlement sur le benzène dans l'essence
1998	Règlement sur le soufre dans l'essence
1999	Règlement sur le débit de distribution de l'essence et de ses mélanges Intégration des pouvoirs de réglementer les véhicules automobiles dans la Loi canadienne sur la protection de l'environnement
2001	Règlement sur le soufre dans le carburant diesel
2002	Règlement sur les émissions des véhicules routiers et de leurs moteurs
2003	Règlement sur les émissions des petits moteurs hors route à allumage commandé
2007	Règlement sur les émissions des moteurs hors route à allumage par compression

ANNEXE B

CARACTÉRISTIQUES DES ÉCHANTILLONS PRÉLEVÉS PAR LA VILLE DE MONTREAL

Date	Filtre	Poids des particules (g)	Débit moyen (m ³ /min)	Durée du prélèvement (h)	Concentration en particules (µg/m ³)
1973-01-19	2134		1,43	23,33	-
1973-02-18	2174	0,1969	1,30	24,67	102
1973-03-20	2222	0,3063	1,39	23,75	155
1973-04-19	2275	0,2522	1,39	23	132
1973-05-19	2335	0,1116	1,43	22,83	57
1973-06-18	2400	0,2535	1,39	27,83	109
1973-07-18	2465	0,2496	1,37	24	126
1973-08-17	2530	0,2754	1,47	23,58	132
1973-09-22	2608	0,1641	1,39	23,58	84
1973-10-22	2673	0,2276	1,39	24,08	114
1973-11-21	2738	0,5861	1,37	23,92	297
1973-12-21	2803	0,1041	1,33	24,83	53
1978-01-13	6151	0,1276	1,06	26,08	77
1978-06-01	6488	0,1647	1,01	24	114
1983-07-23	11620	0,0690	1,27	16,75	54
1983-12-26	12094	0,0990			-
1988-01-10	17021	0,1191	0,91	24,5	89
1988-07-08	17897	0,1937	0,93	24,33	142
1993-04-01	406	0,0505	1,26	24	28
1993-07-06	725	0,1599	1,20	24,33	91
1998-01-17	33	0,0679	0,92	23,83	52
1998-07-28	482	0,0511	1,05	24	34
2002-01-08	18	0,1136	1,08	24	73

Date	Filtre	Poids des particules (g)	Débit moyen (m ³ /min)	Durée du prélèvement (h)	Concentration en particules (µg/m ³)
2002-07-19	312	0,0697	0,99	24	49
2005-01-22	35	0,0540	1,16	24	32
2005-07-15	308	0,0639	1,03	24	43
2009-01-13	34	0,0546	1,15	24	33
2009-07-12	314	0,0457	1,13	24	28
2010-01-08	17	0,0378	1,02	24	26
2010-07-13	310	0,0651	1,10	24	41
2011-01-15	601	0,0436	1,10	22,5	29
2011-07-14	883	0,0723	1,12	24	45
2012-02-03	1191	0,0420	1,04	24	28
2012-07-14	1345	0,0828	1,11	24	52
2013-01-22	35	0,0313	1,02	24	21
2013-02-15	73	0,0637	1,05	24	42
2013-03-17	119	0,0914	1,06	24	60
2013-04-16	166	0,0725	1,02	24	49
2013-05-16	213	0,0782	1,10	24	49
2013-06-15	260	0,0598	1,10	24	38
2013-07-15	307	0,0921	1,05	24	61
2013-08-14	354	0,0315	1,10	24	20
2013-09-19	410	0,1260	1,10	24	79
2013-10-19	457	0,0666	1,08	24	43
2013-11-18	504	0,0622	1,13	24	38
2013-12-18	551	0,1343	1,10	24	84

ANNEXE C

CONVERSION DES CONCENTRATIONS EN PLOMB DE PPB EN $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Données :

- Débit Q en m^3/h
- Durée de prélèvement T en h
- Surface du filtre S_{filtre} en m^2
- Surface de l'échantillon analysé $S_{\text{éch}}$ en m^2
- Concentration en Pb $[\text{Pb}]$ en ppb

Volume d'air passé sur la surface totale du filtre V_{filtre} en m^3

$$V_{\text{filtre}} = Q \times T$$

Volume d'air passé sur la surface de l'échantillon analysé $V_{\text{éch}}$ en m^3

$$V_{\text{éch}} = \frac{V_{\text{filtre}} \times S_{\text{éch}}}{S_{\text{filtre}}}$$

Concentration en Pb en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

$$[\text{Pb}] \text{ en } \mu\text{g}/\text{m}^3 = \frac{[\text{Pb}] \text{ en ppb} \times 10^{-3}}{V_{\text{éch}}}$$

BIBLIOGRAPHIE

- Aéroports de Montréal (2014). Montréal-Trudeau, d'hier à demain. Récupéré de https://www.admtl.com/sites/default/files/Dhier_Demain.pdf
- Almeida, E. S., Richter, E. M., & Munoz, R. A. (2016). Voltammetric lead determination in aviation fuel samples using a screen-printed gold electrode and batch-injection analysis. *Electroanalysis*, 28(3), 633-639.
- Belshaw, N. S., Freedman, P. A., O'nions, R. K., Frank, M., & Guo, Y. (1998). A new variable dispersion double-focusing plasma mass spectrometer with performance illustrated for Pb isotopes. *International Journal of Mass Spectrometry*, 181(1-3), 51-58.
- Bollhöfer, A., & Rosman, K. J. R. (2001). Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Northern Hemisphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(11), 1727-1740.
- Carr, E., Lee, M., Marin, K., Holder, C., Hoyer, M., Pedde, M., ... & Touma, J. (2011). Development and evaluation of an air quality modeling approach to assess near-field impacts of lead emissions from piston-engine aircraft operating on leaded aviation gasoline. *Atmospheric Environment*, 45(32), 5795-5804.
- Chen, C., Sedwick, P. N., & Sharma, M. (2009). Anthropogenic osmium in rain and snow reveals global-scale atmospheric contamination. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(19), 7724-7728.
- Cheng, H., & Hu, Y. (2010). Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: a review. *Environmental Pollution*, 158(5), 1134-1146.

- Chow, T. J., & Earl, J. L. (1972). Lead isotopes in North American coals. *Science*, 176(4034), 510-511.
- Cline, L. D., Short, R. A., & Ward, J. V. (1982). The influence of highway construction on the macroinvertebrates and epilithic algae of a high mountain stream. *Hydrobiologia*, 96(2), 149-159.
- Cloquet, C., Carignan, J., Libourel, G., Sterckeman, T., & Perdrix, E. (2006). Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes. *Environmental science & technology*, 40(8), 2525-2530.
- Demayo, A., Taylor, M. C., Taylor, K. W., Hodson, P. V., & Hammond, P. B. (1982). Toxic effects of lead and lead compounds on human health, aquatic life, wildlife plants, and livestock. *Critical reviews in environmental science and technology*, 12(4), 257-305.
- De Miguel, E., Llamas, J. F., Chacón, E., Berg, T., Larssen, S., Røyset, O., & Vadset, M. (1997). Origin and patterns of distribution of trace elements in street dust: unleaded petrol and urban lead. *Atmospheric Environment*, 31(17), 2733-2740.
- Doe, B. R., & Delevaux, M. H. (1972). Source of lead in southeast Missouri galena ores. *Economic Geology*, 67(4), 409-425.
- Environnement Canada.(1973). Méthode uniforme de référence pour la mesure des particules en suspension dans l'atmosphère (échantillonnage à grand débit). *Méthode EPS 1-AP-73-2*.
- Esser, B. K., & Turekian, K. K. (1993). The osmium isotopic composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(13), 3093-3104.
- Fassett, J. D., & Paulsen, P. J. (1989). Isotope dilution mass spectrometry for accurate elemental analysis. *Analytical chemistry*, 61(10), 643A-649A.
- Galer, S. J. G., & Abouchami, W. (1998). Practical application of lead triple spiking for correction of instrumental mass discrimination. *Mineral. Mag. A*, 62, 491-492.

- Gallon, C., Tessier, A., Gobeil, C., & Carignan, R. (2006). Historical perspective of industrial lead emissions to the atmosphere from a Canadian smelter. *Environmental science & technology*, 40(3), 741-747.
- Great Lakes bay Region (2019). Major industries. Recovered from <http://greatlakesbay.com/work/major-industries/>.
- Habeebullah, T. M. (2013). An Analysis of Air Pollution in Makkah-a View Point of Source Identification. *Environment Asia*, 6(2).
- Hassler, D. R., Peucker-Ehrenbrink, B. et Ravizza, G. E. (2000). Rapid determination of Os isotopic composition by sparging OsO₄ into a magnetic-sector ICP-MS. *Chemical Geology*, 166(1-2), 1-14.
- Hipwell, W., Mamen, K., Weitzner, V., & Whiteman, G. (2002). Aboriginal peoples and mining in Canada: Consultation, participation and prospects for change. *Ottawa: North-South Institute*, 10.
- Kampa, M., & Castanas, E. (2008). Human health effects of air pollution. *Environmental pollution*, 151(2), 362-367.
- Komárek, M., Ettler, V., Chrastný, V., & Mihaljevič, M. (2008). Lead isotopes in environmental sciences: a review. *Environment international*, 34(4), 562-577.
- Larsen, T. S., Kristensen, J. A., Asmund, G., & Bjerregaard, P. (2001). Lead and zinc in sediments and biota from Maarmorilik, West Greenland: an assessment of the environmental impact of mining wastes on an Arctic fjord system. *Environmental Pollution*, 114(2), 275-283.
- Lenntech. (2019) Osmium-Os. Récupéré de <https://www.lenntech.com/periodic/elements/os.htm>
- Levasseur, S., Birck, J. L., & Allegre, C. J. (1999). The osmium riverine flux and the oceanic mass balance of osmium. *Earth and Planetary Science Letters*, 174(1-2), 7-23.
- Manhes, G., Minster, J. F., & Allegre, C. J. (1978). Comparative uranium-thorium-lead and rubidium-strontium study of the Saint Severin amphoterite:

Consequences for early solar system chronology. *Earth and Planetary Science Letters*, 39(1), 14-24.

Merget, R., & Rosner, G. (2001). Evaluation of the health risk of platinum group metals emitted from automotive catalytic converters. *Science of the Total Environment*, 270(1-3), 165-173.

Ministère Environnement et Lutte contre les changements climatiques. (2018). Qualité de l'air. Récupéré de <http://www.mddep.gouv.qc.ca/regards/portrait-stat/air.htm#sources%20emission>

Ministère Environnement et Lutte contre les changements climatiques. (2019). La qualité de l'air au Québec : quelques événements marquants. Récupéré de <http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/air/evenements/tableau.pdf>

Moldovan, M., Palacios, M. A., Gomez, M. M., Morrison, G., Rauch, S., McLeod, C., ... & Bocca, B. (2002). Environmental risk of particulate and soluble platinum group elements released from gasoline and diesel engine catalytic converters. *Science of the Total Environment*, 296(1-3), 199-208.

Montréal en statistiques (2013). Chantiers de construction en cours – Agglomération de Montréal. Récupéré de http://ville.montreal.qc.ca/pls/portal/docs/PAGE/MTL_STATS_FR/MEDIA/DOCUMENTS/CHANTIERS_D%C9C_2013.PDF

Mukai, H., Tanaka, A., Fujii, T., & Nakao, M. (1994). Lead isotope ratios of airborne particulate matter as tracers of long-range transport of air pollutants around Japan. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 99(D2), 3717-3726.

Natural Resources Canada (2018). Minerals and the economy. Récupéré de <https://www.nrcan.gc.ca/mining-materials/facts/minerals-economy/20529>

Paul, M., Reisberg, L., & Vigier, N. (2009). A new method for analysis of osmium isotopes and concentrations in surface and subsurface water samples. *Chemical Geology*, 258(3-4), 136-144.

Peucker-Ehrenbrink, B., & Jahn, B. M. (2001). Rhenium-osmium isotope systematics and platinum group element concentrations: Loess and the upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2(10).

- Poirier, A., & Gariépy, C. (2005). Isotopic signature and impact of car catalysts on the anthropogenic osmium budget. *Environmental science & technology*, 39(12), 4431-4434.
- Pöschl, U. (2005). Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(46), 7520-7540.
- Rabinowitz, M. B. (2002). Isotopic characterization of various brands of corroding grade refined lead metal. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 69(4), 501-508.
- Rabinowitz, M. B. (2005). Lead isotopes in soils near five historic American lead smelters and refineries. *Science of the Total Environment*, 346(1-3), 138-148.
- Rahim, M. F., Pal, D., & Ariya, P. A. (2019). Physicochemical studies of aerosols at Montreal Trudeau Airport: The importance of airborne nanoparticles containing metal contaminants. *Environmental Pollution*, 246, 734-744.
- Rauch, S., Hemond, H. F., & Peucker-Ehrenbrink, B. (2004). Recent changes in platinum group element concentrations and osmium isotopic composition in sediments from an urban lake. *Environmental science & technology*, 38(2), 396-402.
- Rauch, S., Hemond, H. F., Peucker-Ehrenbrink, B., Ek, K. H., & Morrison, G. M. (2005). Platinum group element concentrations and osmium isotopic composition in urban airborne particles from Boston, Massachusetts. *Environmental science & technology*, 39(24), 9464-9470.
- Rauch, S., Peucker-Ehrenbrink, B., Molina, L. T., Molina, M. J., Ramos, R., & Hemond, H. F. (2006). Platinum group elements in airborne particles in Mexico City. *Environmental science & technology*, 40(24), 7554-7560.
- Rauch, S., Peucker-Ehrenbrink, B., Kylander, M. E., Weiss, D. J., Martinez-Cortizas, A., Heslop, D., ... & Hemond, H. F. (2009). Anthropogenic forcings on the surficial osmium cycle. *Environmental science & technology*, 44(3), 881-887.
- Ravindra, K., Bencs, L., & Van Grieken, R. (2004). Platinum group elements in the environment and their health risk. *Science of the total environment*, 318(1-3), 1-43.

- Ravizza, G., & Pyle, D. (1997). PGE and Os isotopic analyses of single sample aliquots with NiS fire assay preconcentration. *Chemical Geology*, 141(3-4), 251-268.
- Renberg, I., Brännvall, M. L., Bindler, R., & Emteryd, O. (2002). Stable lead isotopes and lake sediments—a useful combination for the study of atmospheric lead pollution history. *Science of the Total Environment*, 292(1-2), 45-54.
- Rodushkin, I., Engström, E., Sörlin, D., Pontér, C., & Baxter, D. C. (2007). Osmium in environmental samples from Northeast Sweden. Part II. Identification of anthropogenic sources. *Science of the total environment*, 386(1-3), 159-168.
- Sen, I. S., & Peucker-Ehrenbrink, B. (2012). Anthropogenic disturbance of element cycles at the Earth's surface. *Environmental science & technology*, 46(16), 8601-8609.
- Sen, I. S., Peucker-Ehrenbrink, B., & Geboy, N. (2013). Complex anthropogenic sources of platinum group elements in aerosols on Cape Cod, USA. *Environmental science & technology*, 47(18), 10188-10196.
- Sen, I. S. et Peucker-Ehrenbrink, B. (2014). Determination of osmium concentrations and ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os of crude oils and source rocks by coupling high-pressure, high-temperature digestion with sparging OsO₄ into a multicollector inductively coupled plasma mass spectrometer. *Analytical chemistry*, 86(6), 2982-2988.
- Sen, I. S., Mitra, A., Peucker-Ehrenbrink, B., Rothenberg, S. E., Tripathi, S. N., & Bizimis, M. (2016). Emerging airborne contaminants in India: Platinum Group Elements from catalytic converters in motor vehicles. *Applied Geochemistry*, 75, 100-106.
- Sharma, M., Chen, C., & Blazina, T. (2012). Osmium contamination of seawater samples stored in polyethylene bottles. *Limnology and Oceanography: Methods*, 10(9), 618-630.
- Simonetti, A., Gariépy, C., & Carignan, J. (2000). Pb and Sr isotopic compositions of snowpack from Québec, Canada: Inferences on the sources and deposition budgets of atmospheric heavy metals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(1), 5-20.

- Simonetti, A., Gariépy, C., Banic, C. M., Tanabe, R., & Wong, H. K. (2004). Pb isotopic investigation of aircraft-sampled emissions from the Horne smelter (Rouyn, Québec): Implications for atmospheric pollution in northeastern North America. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(16), 3285-3294.
- 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.
- Sturges, W. T., & Barrie, L. A. (1989). Stable lead isotope ratios in Arctic aerosols: evidence for the origin of Arctic air pollution. *Atmospheric Environment* (1967), 23(11), 2513-2519.
- Tong, S., Schirnding, Y. E. V., & Prapamontol, T. (2000). Environmental lead exposure: a public health problem of global dimensions. *Bulletin of the world health organization*, 78, 1068-1077.
- Trémillon, B. (1965). *Les séparations par les résines échangeuses d'ions*. Gauthier-Villars.
- Vallelonga, P., Van de Velde, K., Candelone, J. P., Morgan, V. I., Boutron, C. F., & Rosman, K. J. R. (2002). The lead pollution history of Law Dome, Antarctica, from isotopic measurements on ice cores: 1500 AD to 1989 AD. *Earth and Planetary Science Letters*, 204(1-2), 291-306.
- Ville de Montréal, Environnement. (2018). Tendances des polluants. Récupéré de http://ville.montreal.qc.ca/portal/page?_pageid=7237,74687592&_dad=portal&_schema=PORTAL
- Ville de Montréal, Service de l'environnement. (2018). Qualité de l'air à Montréal. Bilan environnemental 2017. Récupéré de http://ville.montreal.qc.ca/pls/portal/docs/PAGE/ENVIRO_FR/MEDIA/DOCUMENTS/VDM_BILANQUALITEAIR_2017.PDF
- Widory, D., Roy, S., Le Moullec, Y., Goupil, G., Cocherie, A., & Guerrot, C. (2004). The origin of atmospheric particles in Paris: a view through carbon and lead isotopes. *Atmospheric Environment*, 38(7), 953-961.

- Widory, D., Vautour, G., & Poirier, A. (2018). Atmospheric dispersion of trace metals between two smelters: An approach coupling lead, strontium and osmium isotopes from bioindicators. *Ecological Indicators*, 84, 497-506.
- Williams, G. A., & Turekian, K. K. (2002). Atmospheric supply of osmium to the oceans. *Geochimica et cosmochimica acta*, 66(21), 3789-3791.
- Woodhead, J. (2002). A simple method for obtaining highly accurate Pb isotope data by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17(10), 1381-1385.
- Wu, J., & Boyle, E. A. (1997). Lead in the western North Atlantic Ocean: Completed response to leaded gasoline phase out. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(15), 3279-3283.
- Zhang, L., Wang, Y., Liu, Y., Li, Z., & Li, X. (2019). Variation of platinum group elements (PGE) in airborne particulate matter (PM_{2.5}) in the Beijing urban area, China: A case study of the 2014 APEC summit. *Atmospheric environment*, 198, 70-76.