

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

TRAÇAGE ISOTOPIQUE PAR L'OSMIUM DES ÉMISSIONS
ATMOSPHÉRIQUES D'UNE ALUMINERIE AU SAGUENAY

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

PAR
JULIEN GOGOT

MAI 2012

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.»

*A Mathys, mon fils, qui a vu le jour en même temps que la rédaction de ce mémoire et qui
m'offre des moments de bonheur quotidiens.*

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Claude Hillaire-Marcel de m'avoir fait confiance pour mener à bien ce projet de recherche malgré mon parcours atypique et mon éveil tardif au monde de la science.

Toute ma gratitude va à André Poirier, mon co-directeur qui m'a pris sous son aile du début jusqu'à la fin. Il a su me transmettre avec passion et générosité ses connaissances en géochimie isotopique. Sa pédagogie, son aide, sa disponibilité et son écoute, dans les bons, comme dans les moments difficiles, m'ont permis d'aller au bout de cette maîtrise dans les meilleures conditions. *Děkuju vám za všechno* André!

Merci à Amiel Boulemant qui fut l'initiateur de ce projet de recherche. Son aide permanente fut précieuse, ainsi que sa disponibilité pour répondre à toutes mes questions. Merci de m'avoir fait confiance et de m'avoir poussé à donner le meilleur de moi-même.

Je remercie tous les membres et étudiants du GEOTOP-UQAM vers qui j'ai pu me tourner durant ces deux ans et qui m'ont apporté leur aide à un moment ou à un autre. Je pense à Bass, J.F., Agnieska, Quentin, Maryse, Josée, Laurence, Stéphanie et bien d'autres...

Merci à ma famille et mes ami(e)s pour leur soutien, leur écoute et leur compréhension. J'ai de la chance d'être entouré (de près ou de loin) de personnes comme vous.

Enfin ma gratitude va à Cécile, ma compagne, mon ancrage...Merci d'avoir cru en moi et de m'avoir soutenu dans toutes les étapes de cette entreprise qui pouvait sembler irréaliste au début! Je te suis reconnaissant de m'avoir permis de réaliser ce changement de cap et de t'être autant investie pour moi.

Ce projet de recherche fut possible grâce au support financier d'une bourse BMP innovation du FQRNT/CRSNG et au partenariat de Rio Tinto Alcan.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES TABLEAUX.....	v
LISTE DES FIGURES.....	vi
RÉSUMÉ GÉNÉRAL DU MÉMOIRE	viii
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I	3
PRÉSENTATION ET OBJECTIFS DE LA RECHERCHE	3
1.1 Terrain d'étude.....	3
1.2 La production d'aluminium par électrolyse	4
1.3 Objectifs de recherche.....	6
1.4 Le système Re-Os	7
1.4.1 Le rhénium	7
1.4.2 L'osmium	8
RÉFÉRENCES	10
CHAPITRE II	13
TÉCHNIQUES D'ÉCHANTILLONNAGES ET D'ANALYSES	13
2.1 Échantillonnage.....	13
2.2 Préparation des échantillons.....	15
2.3 Séparation chimique de l'osmium (Birck, Roy Barman et Capmas, 1997)	16
2.4 La spectrométrie de l'osmium (Creaser, Papanastassiou et Wasserburg, 1991 ; Völkening, Walczyk et G. Heumann, 1991).....	19
2.5 Séparation chimique du rhénium (Meisel, Fellner et Moser, 2003).....	19
2.6 Spectrométrie du rhénium	20

RÉFÉRENCES	21
CHAPITRE III	23
OSMIUM ISOTOPIC TRACING OF ATMOSPHERIC EMISSIONS FROM AN ALUMINUM SMELTER	23
Résumé	23
Abstract	24
3.1. Introduction	25
3.2. Experimental section	27
3.3. Results and discussion	28
LITERATURE CITED	32
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	39
APPENDICES	43
BILAN ANNUEL EN OSMIUM DE L'ALUMINERIE GRANDE-BAIE	43
ANALYSES DES ÉTALONS ET DES BLANCS	44
DONNÉES GÉOCHIMIQUES	46
VARIABILITÉ DE LA PÂTE D'ANODE BRUTE	52
COMPARAISON DES DONNÉES D'OSMIUM	54
DISTRIBUTION DES VENTS POUR L'USINE GRANDE-BAIE	55
SCHÉMAS SIMPLIFIÉS DU CTF ET DU CTG DE L'USINE GRANDE-BAIE	56
PROPRIÉTÉ PHYSICO-CHIMIQUES DES COMPOSÉS OsF ₄ , OsF ₅ et OsF ₆	58
BIBLIOGRAPHIE GÉNÉRALE	59

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
B.2 Concentrations en osmium et rapport isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ des blancs.....	45
C.1 Données géochimiques de la carotte WB97-01-17PC09 prélevée dans la Baie des Ha! Ha! en 1997.....	46
C.2 Données géochimiques de la carotte COR1003-04BC prélevée dans la Baie des Ha! Ha! en 2010.....	47
C.3 Concentrations d'osmium et compositions isotopiques des échantillons provenant de l'environnement proche de l'usine Grande-Baie et des différents composés du procédé d'électrolyse.....	49
E.1 Température de fusion et d'ébullition des espèces d'OsFx.....	58

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
1.1 Localisation de l'usine Grande Baie.....	3
1.2 Schéma du principe de la production d'aluminium par le procédé Héroult-Hall. Vue en coupe d'une cuve d'électrolyse.....	5
1.3 Désintégration radioactive du ^{187}Re en ^{187}Os	7
1.4 Isotopes du rhénium et de l'osmium et variabilité potentielle de l'isotope radiogénique ^{187}Os	9
2.1 Emplacement des échantillons prélevés.....	14
2.2 Les étapes de préparation et d'introduction des échantillons pour l'attaque au four à haute pression.....	16
2.3 Schéma récapitulatif des étapes de préparation, de purification et de chargement des échantillons pour l'osmium.....	18
3.1 Grande-Baie aluminum smelter location.....	34
3.2 Close-up view of sampling location.....	35
3.3 Radial diagram of winds distribution for the Grande-Baie's smelter and locations of samples collected.....	36
3.4 Osmium content, organic carbon and isotopic composition of sediments from Baie des Ha! Ha!, Québec.....	37
3.5 Decrease of osmium content in the near environment of G-B smelter.....	38
A.1 Bilan annuel des rejets d'osmium de l'usine Grand-Baie, basée sur une production annuelle moyenne de 215 000 tonnes d'aluminium.....	43

B.1	Résultats des analyses d'étalon d'osmium pour le rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	44
C.4	Contenu en C_{org} , C_{inorg} , C_{total} , N_{total} , rapport C/N et $\delta^{13}\text{C}$ de la matière organique, pour la carotte COR1003-04BC prélevée en 2010 dans la Baie des Ha! Ha!.....	51
D.1	Suivi temporel du rapport isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ et de la concentration d'osmium de la pâte d'anode brute utilisée pour la conception des anodes à l'usine Grande-Baie.....	53
E.1	Comparaison du rapport isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ et des concentrations d'osmium des différentes émissions atmosphériques d'osmium particulaire de l'usine Grande-Baie, des bruits de fond naturel et anthropique mesurés sur la carotte WB97-01-17PC09, de la croûte continentale supérieure et des sources anthropiques classiques d'osmium.....	54
F.1	Diagramme radial de distribution des vents pour l'usine Grande-Baie et emplacements des échantillons prélevés dans l'environnement de l'usine.....	55
G.1	Centre de traitement des fumées de l'usine Grande-Baie.....	56
G.2	Centre de traitement des gaz de l'usine Grande-Baie.....	57

RÉSUMÉ

Pour la première fois, nous avons utilisé les isotopes de l'osmium, comme traceurs de l'empreinte environnementale d'une aluminerie Rio Tinto Alcan située au Saguenay. La technologie « précuite » de l'entreprise permet de réduire l'alumine en aluminium métallique, grâce à des anodes de carbone. Ces anodes sont consommées au cours du procédé d'électrolyse et parce qu'elles sont constituées de coke de pétrole et de brai (résidus de matières pétrolifères à l'âge géologique important) aux rapports Re / Os élevés, l'osmium qui s'y trouve est radiogénique (riche en isotope ^{187}Os , le produit de la désintégration radioactive du ^{187}Re). Par conséquent, il en est de même pour l'osmium présent dans les émissions atmosphériques de ce type d'industrie. Les signatures isotopiques mesurées sur les anodes et aux cheminées de l'usine sont très radiogéniques ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 2,04$ à $2,86$). Dans l'environnement proche de l'usine, nous avons observé une forte teneur en Os dans des dépôts de surface. Elle diminue au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'usine, jusqu'à atteindre 25 ppt au point d'échantillonnage le plus proche de la limite de la propriété industrielle (la valeur moyenne pour la croûte continentale est d'environ 30 ppt). La composition isotopique des émissions atmosphériques particulières de l'usine est donc différente des autres sources d'osmium anthropogéniques usuelles, provenant de contextes géologiques ultramafiques. L'Os est donc un bon candidat pour surveiller les émissions atmosphériques d'une aluminerie; sa signature isotopique en sortie d'usine étant sensiblement distincte de celle de l'environnement naturel (croûte continentale moyenne $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} \sim 1,2$). Pour le cas particulier de l'usine étudiée ici, la charge sédimentaire régionale (mesuré sur des niveaux pré-anthropiques d'un forage dans la Baie des Ha !-Ha !) présente une composition isotopique similaire à celle du matériel anodique, rendant plus difficile la détection d'un apport en Os provenant des anodes sur la base de la composition isotopique. Par contre, l'absence d'augmentation des teneurs en Os entre les niveaux pré-industriels et actuels tend à démontrer un faible apport anthropique (toutes sources confondues) à cet environnement sédimentaire. En tentant d'établir le bilan annuel d'osmium de l'usine G-B, nous constatons une perte d'osmium en sortie d'usine, représentant près de 65% de la quantité totale entrant en usine. Cette perte d'Os particulière dans le bilan pourrait être expliquée par les conditions thermodynamiques du procédé d'électrolyse, qui sont favorables à une liaison entre l'osmium et le fluor, favorisant ainsi une libération de l'osmium sous forme gazeuse (OsF_x) aux cheminées. Globalement, cette étude démontre que les isotopes de l'Os sont de bons traceurs de matières particulières provenant de l'industrie de l'aluminium, et illustre l'efficacité des dispositifs de réduction des émissions atmosphériques particulières pour l'osmium.

Mots clés : Osmium, isotope, géochimie isotopique, aluminerie, anode de carbone, Re-Os, émissions atmosphériques particulières.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'implantation d'un complexe industriel majeur tel qu'une aluminerie a le potentiel d'améliorer significativement la vitalité économique d'une région, spécialement lorsque celle-ci se trouve éloignée d'un grand centre urbain. Plusieurs effets positifs en découlent, tel l'accroissement de l'emploi, l'augmentation de la population et l'enrichissement de cette dernière.

Chaque médaille ayant un revers, une plus grande anthropisation du milieu naturel dans lequel se met en place une industrie, implique pratiquement toujours une certaine contamination de ce milieu. Les impacts environnementaux d'une industrie donnée dépendront évidemment des types de procédés industriels impliqués. Certains métaux lourds présents dans les émissions atmosphériques d'une aluminerie peuvent avoir une composition isotopique (proportions des divers isotopes d'un élément chimique) qui soit significativement distincte du milieu ambiant. Il est donc possible de les quantifier et de tracer la provenance de ces métaux par l'analyse isotopique.

Suite à une étude de faisabilité demandée au GEOTOP-UQAM par Rio Tinto Alcan (RTA) en 2008, des analyses isotopiques furent effectuées en laboratoire sur un élément clef (anode de carbone) de la production industrielle d'aluminium de l'usine Grande-Baie située au Saguenay. A la lumière de cette étude préliminaire, il est apparu intéressant d'élargir la recherche au milieu naturel environnant en se concentrant sur l'osmium (l'analyse isotopique de l'anode y ayant révélé des concentrations particulièrement élevées) et de comparer ces données à celles du milieu naturel environnant.

Une campagne d'échantillonnage a donc été menée durant l'été 2010, afin de prélever des échantillons à l'intérieur et en périphérie du terrain de l'usine. Une caractérisation chimique et isotopique des matières premières, de la matière particulaire inférieure à 2,5 microns ($PM_{2.5}$) émise aux cheminées de l'usine et de la matière particulaire totale (PM_{totales}) filtrée à

deux stations de suivi de la qualité de l'air, a d'abord été effectuée. Dans un second temps, des échantillons de sédiment et de sol furent analysés pour leurs teneurs et compositions isotopiques en osmium. Une série sédimentaire (80 cm) de la rivière Saguenay, section Baie des Ha!-Ha! (BHH) incluant l'épisode de la crue de 1996, fut également analysée. Cette carotte provenant des archives du GEOTOP et dont la chronologie a déjà été établie par une étude antérieure (St-Onge et Hillaire-Marcel, 2001), permet d'obtenir une mesure du bruit de fond géologique naturel préindustriel (~1700) et de quantifier les niveaux de contamination éventuels liés à l'implantation de l'usine Grande-Baie. Une carotte complémentaire de 45 cm prélevée au même endroit a été obtenue en Juin 2010 à bord du R/V Coriolis II, révélant l'enregistrement sédimentaire de 1997 à 2010 et permettant ainsi d'obtenir une image complète de l'histoire sédimentaire récente de la BHH.

Ce projet de recherche à incidence industrielle, m'a permis de découvrir les rouages d'une usine telle que l'aluminerie Grande-Baie. J'ai bénéficié d'une visite complète de l'usine afin d'en comprendre les procédés, ainsi que d'un accès quasi illimité aux archives de Rio Tinto Alcan afin de documenter ma recherche. L'implication de l'équipe scientifique de RTA dans mon projet de recherche a été exceptionnelle. Dans le but de compléter le projet de recherche, l'analyse du plomb sur la même série d'échantillons a été menée lors de la rédaction et du dépôt de ce mémoire et seront complétées et interprétées par la suite.

Ma contribution à l'article de ce mémoire est naturellement essentielle. J'ai réalisé toutes les séparations chimiques, analyses spectrométriques, interprétations et rédaction du manuscrit; c'est pourquoi j'en suis premier auteur. Il est cosigné par le Dr. André Poirier, qui a supervisé les manipulations en laboratoire, les analyses spectrométriques et qui a participé à l'interprétation des résultats, de même qu'à la rédaction du manuscrit. Le Dr. Amiel Boullemant, scientifique de recherche chez RTA est le second co-auteur. En plus d'être l'instigateur de l'apport financier de RTA ayant permis cette étude, M. Boullemant a fourni toutes les informations concernant la production d'aluminium. Il a aussi mis en place la logistique pour l'échantillonnage sur site et a participé à la rédaction du manuscrit.

CHAPITRE I

PRÉSENTATION ET OBJECTIFS DE LA RECHERCHE

1.1 Terrain d'étude

Notre terrain d'étude, l'usine Grand-Baie (N 48° 306177 – O 70° 926111), fut implantée au début des années 1980 à l'ouest de la ville de La Baie (fig.1.1) par le groupe industriel Alcan. Elle fut reprise en 2007 par Rio Tinto lors de la fusion des deux groupes en une seule entité : Rio Tinto Alcan. G-B est située sur les rives de la Baie des Ha! Ha!, plus précisément à la confluence de la rivière Ha! Ha! et de la rivière à Mars. Il s'agit d'une usine d'électrolyse produisant de l'aluminium de première fusion. Elle se présente comme un complexe intégré autonome avec son centre de cuisson d'anodes, ses trois salles de cuves, comprenant 128 cellules chacune, ainsi que son centre de coulée. Sa production annuelle totale en 2010 était de 215 000 tonnes d'aluminium de première fusion (RioTintoAlcan, 2011).

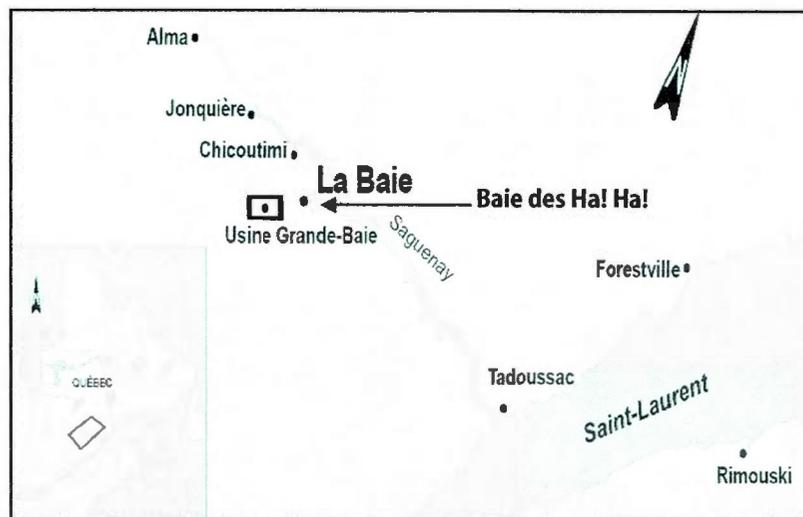


Figure 1.1 Localisation de l'usine Grande-Baie.

1.2 La production d'aluminium par électrolyse

La production annuelle mondiale d'aluminium en 2010 est estimée à 51,6 millions de tonnes (Wang, Leung et Leung, 2012). Rio Tinto est un important groupe minier international, dont Rio Tinto Alcan représente le secteur aluminium. C'est un fournisseur mondial de bauxite, d'alumine et d'aluminium de qualité supérieure. La production d'aluminium de première fusion par le procédé d'électrolyse représente une activité industrielle des plus importantes dans le domaine de la métallurgie après le fer et l'acier et constitue une source multiple de contaminants et de déchets. Les principales émissions atmosphériques d'une aluminerie sont, par ordre d'abondance, du CO₂, des fluorures gazeux, du dioxyde de soufre (SO₂) et des poussières (Divan Junior, Oliva et Ferreira, 2008).

L'aluminium est obtenu à partir de l'alumine par réduction électrolytique. Cette réaction s'effectue dans des cuves électrolytiques traversées par un courant continu élevé (>300 000 Ampères). Chaque cuve renferme un bain électrolytique de cryolithe (Na₃AlF₆) dans lequel l'alumine est dissoute (fig. 1.2). Le courant électrique passe de l'anode à la cathode et réduit les molécules d'alumine en aluminium à une température d'environ 950 °C. L'oxygène ainsi libérée réagit au carbone de l'anode pour former du CO₂, tandis que l'aluminium, plus dense que le bain, se dépose au fond de la cuve et est siphonné vers un centre de coulée.



Les anodes sont préalablement fabriquées à partir de coke de pétrole (sous-produit des raffineries de pétrole se présentant sous forme solide, noire, composée majoritairement de carbone, avec très peu d'hydrogène et des quantités importantes de polluants : soufre, métaux lourds...), auquel est ajouté du brai liquide (un résidu pâteux de la distillation de l'asphalte, du pétrole ou de la résine ; il est composé d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques et hétérocycliques). Ces deux composés sont des résidus de l'industrie pétrolière, et une fois liés, ils forment une pâte qui est cuite pendant plusieurs jours à environ 1000 °C. Cette cuisson dégage des fumées qui sont refroidies et purifiées par un système de filtration au centre de traitement des fumées (CTF), en combinant l'injection d'alumine fraîche et l'utilisation de filtres à manche (fig. G.1).

Les gaz et poussières produits par l'électrolyse sont quant à eux traités dans un centre de traitement des gaz (CTG) par le même procédé (fig. G.2).

L'alumine injectée capte essentiellement le fluor provenant de la cryolithe et cette alumine fluorée résiduelle est réutilisée pour les électrolyses suivantes. Cela permet une réduction des émissions de fluorure gazeux et une diminution des coûts en approvisionnement de fluor pour l'électrolyse.

Enfin, pendant les opérations sur les cuves (remplacements d'anodes en particulier), les particules de matière fines (PM) ni récupérées ni traitées, sont émises aux événements de toiture des salles de cuves. Des PM sont également émises de la même façon, par le centre de cuisson des anodes (Boullemant, 2011).

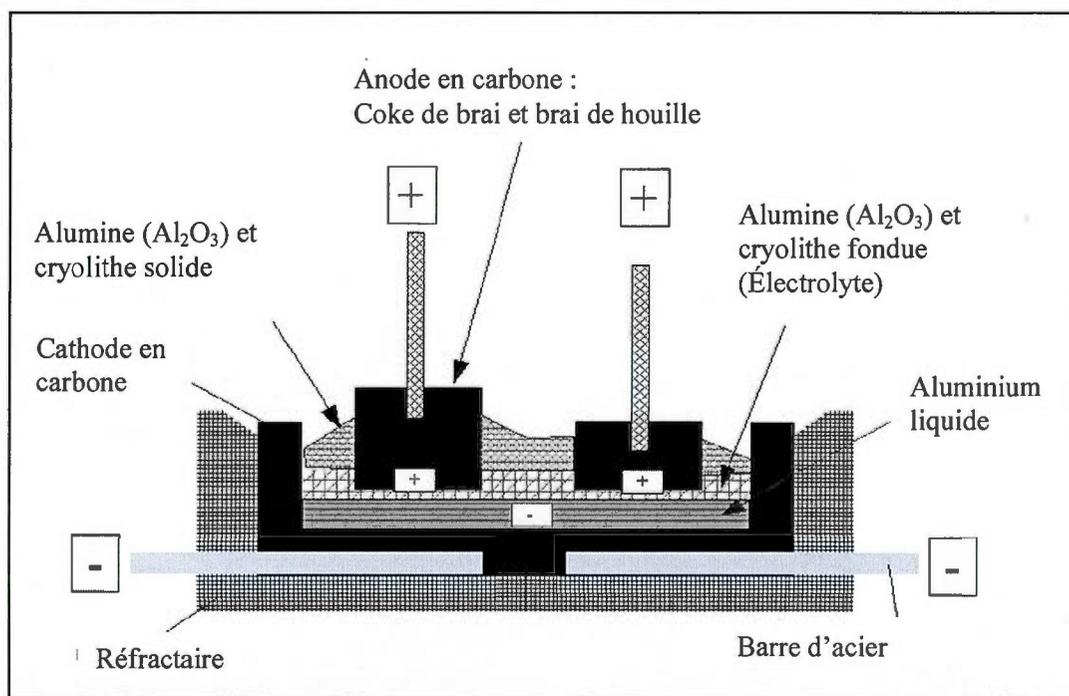


Figure 1.2 Schéma du principe de la production d'aluminium par le procédé Héroult-Hall. Vue en coupe d'une cuve d'électrolyse (adapté de http://fr.wikipedia.org/wiki/Production_de_l'aluminium_par_électrolyse).

1.3 Objectifs de recherche

Dans le cas de l'usine G-B, les émissions atmosphériques provenant de la consommation des anodes contiennent des impuretés métalliques, dont de l'osmium qui possède une composition isotopique en sortie reflétant celle de l'Os dans les anodes. Le fractionnement isotopique est négligeable pour un élément de masse aussi élevée que celle de l'osmium (190,2 g / mol). La signature isotopique de celui-ci pourrait donc être nettement distincte de celle de l'osmium naturel dans l'environnement.

La composition isotopique de l'osmium contenu dans les anodes a été mesurée lors d'une étude préliminaire, dans une gamme de valeurs ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 2,04-2,39$) significativement différentes de celles des sources anthropiques usuelles (0,12-0,13) (Peucker-Ehrenbrink et Ravizza, 2000). Ce rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ hautement radiogénique dans les anodes peut s'expliquer par la longue période nécessaire à la maturation géologique de la matière organique pétrolière utilisée pour leur fabrication (Grjotheim, 1985 ; Grjotheim et Matiasovsky, 1983 ; Selby, Creaser et Fowler, 2007). Ce matériau se caractérise par un rapport Re/Os élevé, les millions d'années d'enfouissement ayant permis à une fraction importante du ^{187}Re de se désintégrer naturellement en ^{187}Os . La conséquence est un rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ plus élevé que les sources anthropiques usuelles. Cette caractéristique nous permettait donc de supposer que l'osmium rejeté dans les émissions atmosphériques de l'usine G-B était traçable dans le milieu environnant de l'usine. Notre objectif principal était donc de déterminer la composition isotopique de l'osmium particulaire en sortie d'usine et de quantifier ses concentrations (Os particulaire dans les émissions atmosphériques) afin de comparer ces données à celles recueillies dans l'environnement local de l'usine et dans une série sédimentaire de la Baie des Ha! Ha!.

1.4 Le système Re-Os

En 1991, deux publications révélèrent une technique efficace pour analyser les isotopes du système Re-Os par thermo-ionisation à polarité inversée (Creaser, Papanastassiou et Wasserburg, 1991 ; Völkening, Walczyk et G. Heumann, 1991). Depuis, de nombreuses disciplines des géosciences font appel à ce système isotopique, permettant d'étendre les connaissances tant dans les domaines de la géologie environnementale, qu'en géologie profonde et économique.

1.4.1 Le Rhénium

La plupart des isotopes naturels sont stables. D'autres au contraire sont instables et radioactifs et donnent naissance à des isotopes radiogéniques (un isotope père radioactif se désintègre en un isotope fils radiogénique). Le rhénium (Re) dont le numéro atomique est 75, possède deux isotopes (^{187}Re : 62,6% et ^{185}Re : 37,4%). La radioactivité naturelle de l'isotope ^{187}Re (par décroissance β^-) a été découverte et mise en évidence en 1948 (Naldrett et Libby, 1948). La décroissance du ^{187}Re permet une augmentation du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ au cours du temps (fig.1.3), en fonction du rapport $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ de la roche considérée. Les dernières révisions de la constante de désintégration du ^{187}Re fournissent un résultat de $\lambda=1,666 \times 10^{-11} \text{ an}^{-1}$ soit une période de 41.6 milliards d'années (Shen, Papanastassiou et Wasserburg, 1996 ; Smoliar, Walker et Morgan, 1996).

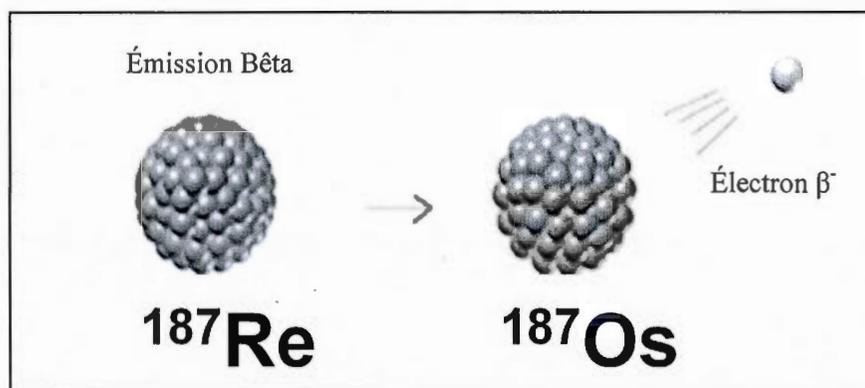


Figure 1.3 Désintégration radioactive du ^{187}Re en ^{187}Os .

1.4.2 L'osmium

L'osmium dont le numéro atomique est 76, est un métal de transition de la famille des platinoïdes. Sa composition isotopique fut déterminée pour la première fois par Nier en 1937 (Nier, 1937). Il possède sept isotopes naturels, tous considérés comme stables (^{184}Os 0,02 %, ^{186}Os 1,58 %, ^{187}Os 1,6 %, ^{188}Os 13,3 %, ^{189}Os 19,1 %, ^{190}Os 26,4 % et ^{192}Os 41 %). L'osmium possède une large gamme de composition isotopique dans la nature car l'abondance relative de l'isotope ^{187}Os varie dans les matériaux géologiques en fonction de la lithologie et de l'âge géologique. Ses principales utilisations industrielles concernent le domaine de la chimie organique où il est utilisé comme catalyseur et le domaine médical où l' OsO_4 est utilisé en microscopie électronique pour augmenter le contraste de certaines structures cellulaires de la matière organique (Esser et Turekian, 1993). L'osmium est également présent dans les pots catalytiques d'automobiles sous la forme d'impuretés (Poirier et Gariépy, 2005), ainsi que dans les émissions atmosphériques des raffineries de métaux.

En géochimie environnementale, les sources éventuelles de pollution en Os sont encore peu connues (Ravizza et Bothner, 1996), son comportement en milieu estuarien reste équivoque et son temps de séjour océanique mal quantifié (Peucker-Ehrenbrink et Ravizza, 2000). Des concentrations d'osmium élevées possédant des compositions isotopiques inférieures à celle de la croûte continentale moyenne, relevées dans les sédiments côtiers et estuariens, ont appuyé la conclusion qu'une contamination d'Os d'origine anthropique dans l'environnement global est en cours (Esser et Turekian, 1993 ; Ravizza et Bothner, 1996). Des études isotopiques antérieures ont permis d'estimer l'apport anthropique global en métaux lourds dans l'environnement pour le plomb (Bindler, 2011) ou l'osmium (Turekian, Sharma et Gordon, 2007), mais l'utilisation des isotopes radiogéniques comme traceurs des sources ponctuelles de contamination (comme c'est le cas dans notre étude) est une technique encore peu répandue (Chen, Sedwick et Sharma, 2009).

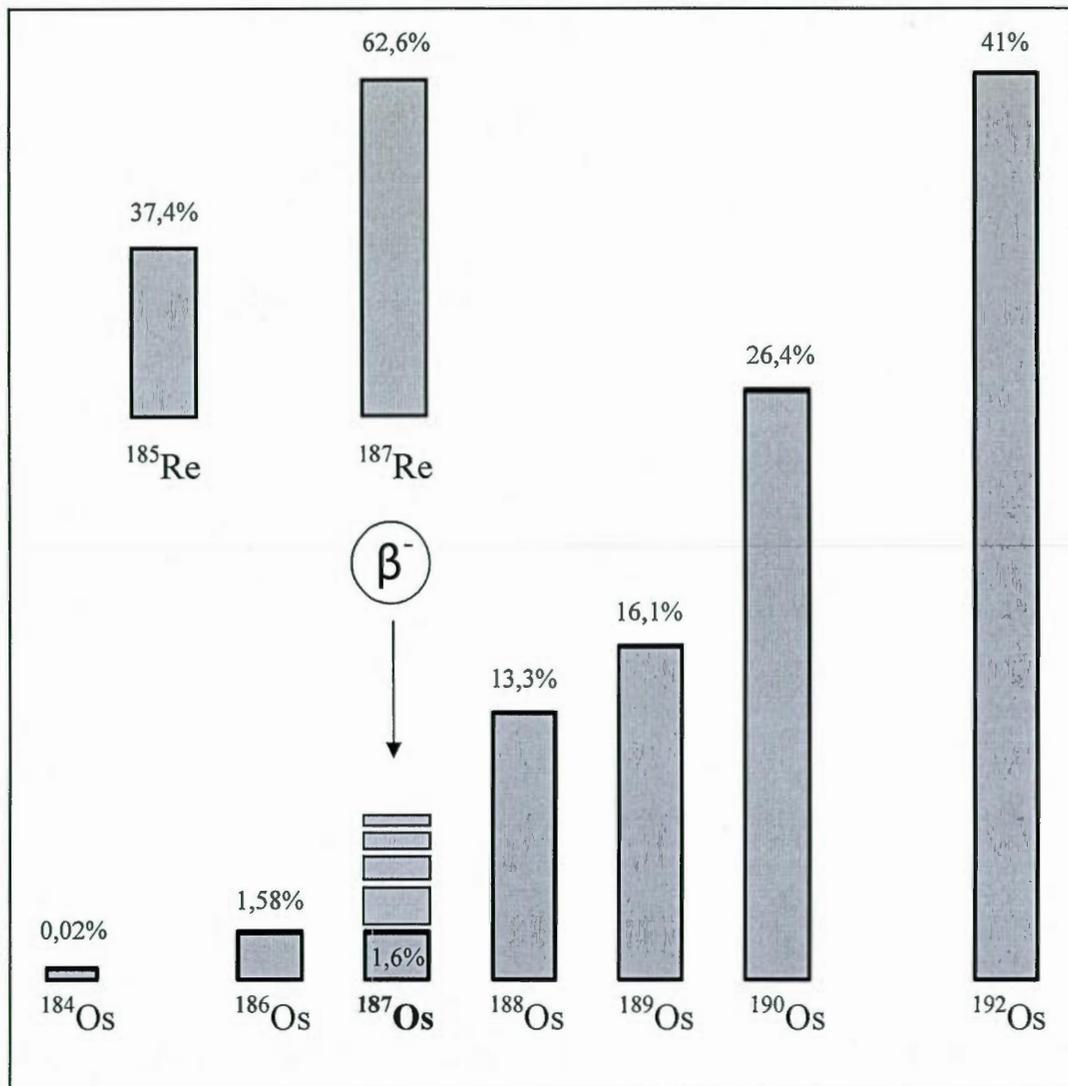


Figure 1.4 Isotopes du rhénium et de l'osmium et variabilité potentielle de l'isotope radiogénique ^{187}Os .

RÉFÉRENCES

- Bindler, R. 2011. «Contaminated lead environments of man: Reviewing the lead isotopic evidence in sediments, peat, and soils for the temporal and spatial patterns of atmospheric lead pollution in Sweden». *Environmental Geochemistry and Health*, vol. 33, no 4, p. 311-329.
- Boullemant, Amiel. 2011. «PM2.5 emissions from aluminum smelters: coefficients and environmental impact». *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 61, no 3, p. 311-318. En ligne. <http://openurl.uquebec.ca:9003/uqam?sid=google&auinit=A&aualast=Boullemant&title=PM2.%205%20emissions%20from%20aluminum%20smelters%3A%20coefficients%20and%20environmental%20impact.&id=pmid%3A21416758>.
- Chen, C., P. N. Sedwick et M. Sharma. 2009. «Anthropogenic osmium in rain and snow reveals global-scale atmospheric contamination». *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 106, no 19, p. 7724-7728. En ligne. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-66049151309&partnerID=40&md5=9c712c65646057f2ca9425579e7a0ac0>.
- Creaser, R. A., D. A. Papanastassiou et G. J. Wasserburg. 1991. «Negative thermal ion mass spectrometry of osmium, rhenium and iridium». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 55, no 1, p. 397-401. En ligne. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0001959862&partnerID=40&md5=4910b693169c7ab6bd89b20fe0acf011>.
- Divan Junior, Armando Molina, Marco Antonio Oliva et Fernando Alves Ferreira. 2008. «Dispersal pattern of airborne emissions from an aluminium smelter in Ouro Preto, Brazil, as expressed by foliar fluoride accumulation in eight plant species». *Ecological Indicators*, vol. 8, no 5, p. 454-461. En ligne. <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6W87-4P3022G-1/2/81b1decafd3ac77874d1ca64f758280f>.
- Esser, B. K., et K. K. Turekian. 1993. «Anthropogenic osmium in coastal deposits». *Environmental Science and Technology*, vol. 27, no 13, p. 2719-2724. En ligne. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0027788144&partnerID=40&md5=76c2552b9bfe2e472fa6346aa66797c5>.
- Grjotheim, K. 1985(Trondheim, Norw). T. A. Engh, S. Lyng et H. A. Oye Aluminium-Verlag GmbH, 19-34 p. En ligne. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0022248552&partnerID=40&md5=232b6627287c5b971dbccbf63d5a3dc5>.

- Grjotheim, K., et K. Matiasovsky. 1983. «IMPURITIES IN THE ALUMINIUM ELECTROLYTE». *Aluminium (English Edition)*, vol. 59, no 9, p. e298-e304. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0020817270&partnerID=40&md5=f50612040ac0908baa2f9009a0519345>>.
- Naldrett, S. N., et W. F. Libby. 1948. «Natural radioactivity of rhenium». *Physical Review*, vol. 73, no 5, p. 487-493. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0007033914&partnerID=40&md5=62727a823bdf9b0942140559d7fb50bc>>.
- Nier, A. O. 1937. «The isotopic constitution of osmium [2]». *Physical Review*, vol. 52, no 8, p. 885. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-36149025636&partnerID=40&md5=fcd2ba799b0d30e33f46e72c84599f1e>>.
- Peucker-Ehrenbrink, B., et G. Ravizza. 2000. «The marine osmium isotope record». *Terra Nova*, vol. 12, no 5, p. 205-219. En ligne. <<http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-3121.2000.00295.x>>.
- Poirier, A., et C. Gariépy. 2005. «Isotopic signature and impact of car catalysts on the anthropogenic osmium budget». *Environmental Science and Technology*, vol. 39, no 12, p. 4431-4434. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-20744455508&partnerID=40&md5=005a271121c5e0a31c2e67d076f841d0>>.
- Ravizza, G. E., et M. H. Bothner. 1996. «Osmium isotopes and silver as tracers of anthropogenic metals in sediments from Massachusetts and Cape Cod bays». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 60, no 15, p. 2753-2763. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0029853089&partnerID=40&md5=14c0e5e15288adb65dc59a66bfd1f02>>.
- RioTintoAlcan. 2011. En ligne. <<http://www.riotintoalcan.com/FRA/ourproducts/1553.asp>>.
- Selby, D., R. A. Creaser et M. G. Fowler. 2007. «Re-Os elemental and isotopic systematics in crude oils». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 71, no 2, p. 378-386. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-33845606766&partnerID=40&md5=83ef0e820bc47fe2ff28e5d7c933c92e>>.
- Shen, J. J., D. A. Papanastassiou et G. J. Wasserburg. 1996. «Precise Re-Os determinations and systematics of iron meteorites». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 60, no 15, p. 2887-2900. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0030499419&partnerID=40&md5=4a0623b8cb3e2f3be6245ce945158b0d>>.
- Smoliar, M. I., R. J. Walker et J. W. Morgan. 1996. «Re-Os ages of group IIA, IIIA, IVA, and IVB iron meteorites». *Science*, vol. 271, no 5252, p. 1099-1102.
- St-Onge, G., et C. Hillaire-Marcel. 2001. «Isotopic constraints of sedimentary inputs and organic carbon burial rates in the Saguenay Fjord, Quebec». *Marine Geology*, vol. 176, no 1-4, p. 1-22.

- Turekian, Karl K., Mukul Sharma et Gwyneth Williams Gordon. 2007. «The behavior of natural and anthropogenic osmium in the Hudson River-Long Island Sound estuarine system». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 71, no 17, p. 4135-4140. En ligne. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703707002761>>.
- Völkening, J., T. Walczyk et K. G. Heumann. 1991. «Osmium isotope ratio determinations by negative thermal ionization mass spectrometry». *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, vol. 105, no 2, p. 147-159. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-44949272374&partnerID=40&md5=e5971a5e6f11932f9f9c55894e526dbf>>.
- Wang, Huizhi, Dennis Y. C. Leung et Michael K. H. Leung. 2012. «Energy analysis of hydrogen and electricity production from aluminum-based processes». *Applied Energy*, vol. 90, no 1, p. 100-105. En ligne. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261911001176>>.

CHAPITRE II

TÉCHNIQUES D'ÉCHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE

2.1 Échantillonnage

Nous avons étudié les 80 cm les plus récents d'une carotte piston de 6 m prélevée en 1997 dans la Baie des Ha! Ha! par le CSS Martha L. Black. Des informations sur cette carotte peuvent être trouvées dans l'étude de St-Onge et Hillaire-Marcel (2001). Une carotte boîte complémentaire fut prélevée au même endroit en Juin 2010 à bord du R/V Coriolis II, permettant ainsi d'obtenir l'enregistrement sédimentaire de 1997 à 2010, et donc une image complète de l'histoire sédimentaire de la région (préindustrielle et industrielle).

Des échantillons de sol et des sédiments de surface ont été prélevés en août 2010 dans le milieu environnant de l'usine Grande-Baie. Ces échantillons proviennent du ruisseau Dufour où l'usine déverse ses eaux usées et ses eaux de ruissellement, des deux lacs naturels de sédimentation vers lesquelles ces eaux usées sont dirigées, de deux champs agricoles proches de l'usine et de la rivière à Mars où se jette le ruisseau Dufour (fig. 2.1).

Un échantillonnage des $PM_{2.5}$ aux sorties des cheminées des centres des traitements des fumées et des gaz ont été obtenu à l'aide de filtres en fibres de verre et d'un système d'aspiration installé directement au cœur des cheminées. Nous avons échantillonné un volume d'air maximum d'environ 800 m^3 pendant 6 à 24 heures (selon le débit de la cheminée échantillonnée) avant de retirer les filtres et de les ranger soigneusement dans des sacs en plastique propres. De la glace pilée a été positionnée sur le système d'échantillonnage en guise de trappe cryogénique, afin de diminuer le risque de condensation sur les filtres.

Des filtres provenant de deux stations de suivi de la qualité de l'air située en dehors du terrain de l'usine G-B furent également collectés.

Ces filtres en fibres de verre ont capté les PM_{totales} présent dans l'air ambiant durant une semaine. Les emplacements respectifs de ces stations apparaissent sur la figure 2.1 sous les noms: *Station 2A* et *Station 4B*.

Un fragment d'anode du type utilisé par l'aluminerie G-B a été analysé afin d'obtenir un signal d'entrée (teneur en osmium et composition isotopique). Enfin, de la pâte d'anode brute (fig. D.1), de l'alumine fraîche, des poussières d'événements, et du papier aluminium (produit fini) ont également été analysés afin de recueillir les données nécessaires au calcul du bilan annuel d'osmium de l'usine (fig. A.1).

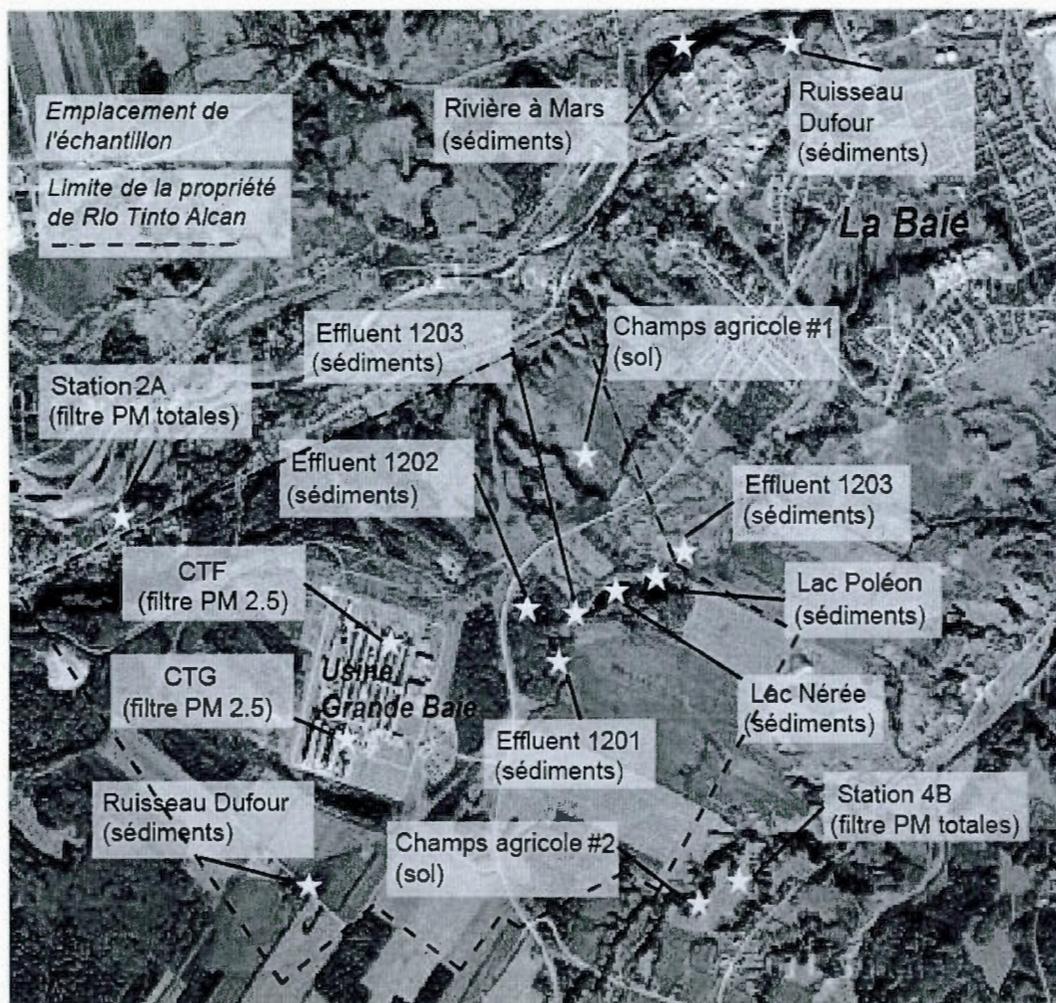


Figure 2.1 Emplacement des échantillons prélevés (image modifiée de <http://maps.google.com/maps?hl=fr&tab=wl>).

2.2 Préparation des échantillons

Chaque échantillon (excepté les filtres en fibres de verre) a été broyé en une fine poudre avec un pilon et un mortier en alumine. Environ 1g de cette poudre a été déposée dans un tube en quartz, puis on y a ajouté deux ou trois gouttes d'un « spike » mixte ^{190}Os - ^{185}Re et de l'eau régale inverse (3ml HNO_3 16N, 2ml HCl 6N). Ce tube a été scellé à l'aide d'une capsule en quartz et de ruban de Téflon, et placé dans un four haute pression Anton Paar HPA-S (fig.2.2).

Une pression de confinement de 100-120 bars d'azote a été introduite dans la chambre de confinement du four avant de chauffer à 300 °C pendant 3h30 à 24h (selon la nature de l'échantillon). Le fait de chauffer sous haute pression limite les risques de fuite (y compris du tétraoxyde d'osmium volatil) même sous conditions oxydantes et à haute température (Meisel, Fellner et Moser, 2003 ; Meisel *et al.*, 2003 ; Paul, Reisberg et Vigier, 2009). Cette étape a pour but de lessiver la matrice silicatée pouvant comporter dans sa structure des micro-inclusions contenant de l'osmium.

Les filtres en fibre de verre ont été découpés en petits morceaux et directement insérés dans les tubes en quartz pour suivre ensuite la même procédure que ci-dessus. Notons que l'osmium peut être présent sous divers états d'oxydation en milieux naturels, soit sous formes métallique dans les météorites, OsO_2 dans les nodules de manganèse, etc. (Birck, Roy Barman et Capmas, 1997). Ce phénomène peut causer des problèmes lors de la mise en solution et de la mise à l'équilibre avec l'osmium du « spike », il faut donc une chimie permettant d'obtenir tout l'osmium présent en un seul et même état chimique, ici Os^{VIII} , soit la valence maximale possible pour l'osmium.

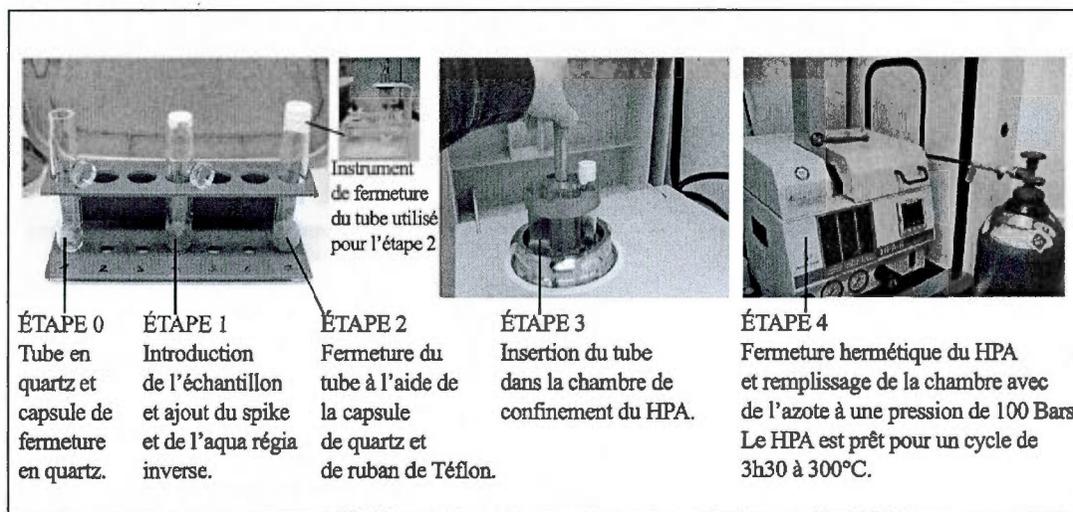


Figure 2.2 Les étapes de préparation et d'introduction des échantillons pour l'attaque au four à haute pression.

2.3 Séparation chimique de l'osmium (Birck, Roy Barman et Capmas, 1997)

La séparation chimique de l'Os s'effectue dans un laboratoire de classe 100 situé dans le complexe des salles blanches du GEOTOP-UQAM. Elle est essentiellement basée sur la volatilité de l' OsO_4 .

A la sortie du four haute pression, on transvase le contenu refroidi du tube en quartz dans un bécher Savilleux de 60 cc et on y ajoute environ 2 ml de brome liquide (Br_2). Le bécher est ensuite rapidement refermé et mis sur plaque chauffante à 80 °C pendant au moins 1 heure. La densité du Br_2 étant d'environ 3 g/cm^3 et sa température d'ébullition de 59°C, celui-ci effectue un cycle d'ébullition-condensation sur les parois du bécher, captant au passage le OsO_4 qui est particulièrement soluble dans le brome liquide. Durant toute cette étape, le rhénium demeure en solution dans la phase aqueuse sous forme oxydée ReO_4^- . On refroidit ensuite le bécher dans l'eau glacée, avant de l'ouvrir, afin de diminuer au maximum la pression de vapeur.

Il s'agit ensuite d'extraire le Br_2 liquide non-miscible contenant l'osmium, plus dense que la phase aqueuse, et de le transvaser dans un second bécher de 10 ml contenant 1-2 ml d'eau froide Milli-Q. Cette extraction s'effectue avec une seringue de 1cc et une tige de Téflon.

L'eau froide du bécher de 10 ml a pour but de limiter l'évaporation du brome ainsi que de capter une potentielle goutte de la phase aqueuse qui aurait pu être transférée par mégarde. On élimine ensuite l'eau avant d'ajouter 0,5 ml d'acide bromhydrique (HBr) concentré au brome avant d'évaporer le tout en une petite goutte. La présence de HBr réduit l' OsO_4 en OsBr_6^{2-} non volatil.

La dernière étape a pour but de purifier l'osmium récupéré, afin de s'assurer qu'il n'y ait plus de rhénium (car son isotope ^{187}Re viendrait interférer avec le signal d' ^{187}Os), avant de passer à l'analyse isotopique. On transfère la goutte de HBr contenant l'échantillon dans le capuchon d'un bécher conique Savillex 3 ml à l'aide d'une micro-pipette. On évapore totalement cette goutte afin d'obtenir le sel d'osmium que l'on recouvrira alors d'une goutte de solution de Cr^{VI} en acide sulfurique 12N. À ce moment, on refermera le bécher à l'envers dans lequel on aura préalablement déposé une petite quantité de HBr concentré dans la pointe conique. Puisque le HBr demeure dans ce coin par simple capillarité, il est important de ne pas en mettre trop. Si le HBr tombait en cours de purification, cela causerait la réduction du Cr du capuchon. Avant de le placer sur une plaque chauffante à 90°C , on emballera le bécher, toujours à l'envers, dans un morceau de papier aluminium, en laissant la pointe du bécher à l'air libre. La solution de Cr oxydera le bromate d'osmium pour le reconvertir en OsO_4 qui se volatiliserait compte tenu de la température de la plaque. L'osmium sera alors réduit à nouveau dans la goutte de HBr de la pointe qui est refroidie par l'air ambiant.

Le rhénium qui aurait pu être transféré avec le brome liquide est retenu dans la solution sulfurique. Après 3 heures de distillation, près de 95% de l'osmium contenu dans le bouchon est passé dans le HBr de la pointe conique. On laisse alors refroidir avant d'ouvrir et de remettre le bécher à l'endroit. Il ne reste qu'à faire évaporer le HBr, l'osmium est maintenant prêt pour le dépôt sur filament et la spectrométrie de masse. Le rendement total de l'extraction de l'osmium varie entre 60 et 85% (Poirier, 2001).

Le dépôt des échantillons se fait sur des filaments de platine (Pt) de grande pureté (99,999%). L'existence d'un isotope radioactif du Pt et dont l'élément fils est le ^{186}Os nécessite un dégazage du filament préalable à l'utilisation (Poirier, 2001). Ce dégazage s'effectue juste avant le dépôt, en le chauffant à l'air jusqu'à ce qu'il atteigne une couleur rouge clair et ce pendant 2 minutes. L'osmium s'oxyde alors et se volatilise. De plus, on immerge le filament

pour une minute dans une goutte de HNO_3 afin de retirer le rhénium qui pourrait se trouver sur le filament, puis on rince à l'eau Milli-Q et on chauffe à nouveau pour éliminer l'eau résiduelle.

On reprend d'abord l'Os distillé dans une microgoutte de HBr concentré que l'on dépose sur le filament pour l'évaporer doucement. On recouvre ensuite le sel d'Os avec $0,5 \mu\text{l}$ de solution d'hydroxyde de sodium saturée en barium ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \text{NaOH}$), et on évapore une nouvelle fois doucement. Le rôle du barium est d'abaisser la fonction de travail du filament, favorisant l'émission d'ions négatifs relativement aux électrons. Le Na est quant à lui un donneur d'électrons; sa présence aide à la création d'ions négatifs (fig. 2.3).

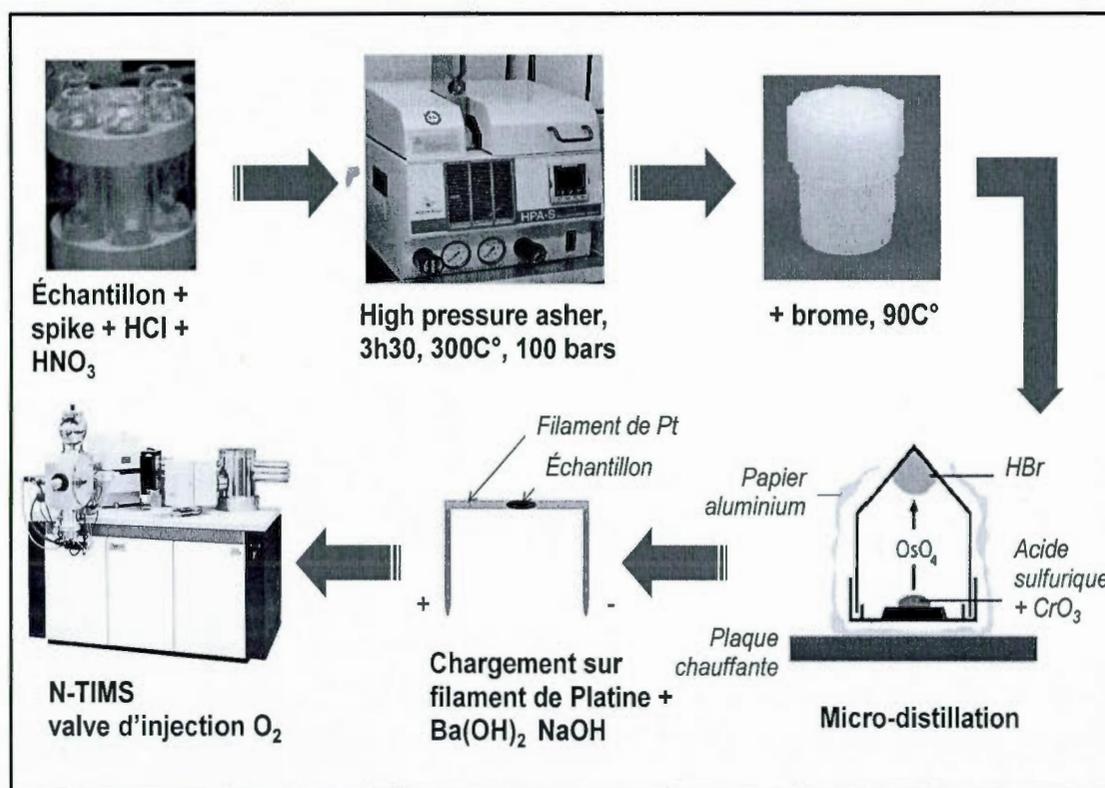


Figure 2.3 Schéma récapitulatif des étapes de préparation, de purification et de chargement des échantillons pour l'osmium.

2.4 La spectrométrie de l'osmium (Creaser, Papanastassiou et Wasserburg, 1991 ; Völkening, Walczyk et G. Heumann, 1991)

Le spectromètre utilisé en mode négatif pour cette étude est un Triton *plus*, de la compagnie Thermo Scientific. Celui-ci est équipé de neuf cages Faraday, et d'un compteur d'ions de type SEM (multiplicateur d'électrons secondaires) à dynodes discrètes pour les faibles courants. Le Triton *plus* possède aussi une vanne d'introduction de gaz, localisée dans la section source, permettant une injection réglable d'oxygène pour l'analyse de l'osmium. Le rôle de l'oxygène est d'augmenter la probabilité de formation d'oxydes d'osmium. L'analyse de la molécule OsO_3^- entraîne une correction des signaux bruts pour la composition isotopique de l'oxygène. Les proportions des isotopes de l'oxygène sont les suivantes: $^{17}\text{O}/^{16}\text{O} = 0,00037$ et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 0,002047$ (Nier, 1937).

2.5 Séparation chimique du rhénium (Meisel, Fellner et Moser, 2003)

Les béchers 60 cc de la chimie d'osmium qui contiennent toujours les échantillons, ont été mis de côté pour la chimie du Re. On les dispose sur plaque chauffante à 120°C et on évapore le tout à sec, volatilisant le Br et l'Os qui pourrait rester. On reprend ensuite le résidu dans 2 ml de HNO_3 0.8N et on agite bien pour dissoudre la croûte formée par évaporation. On transfère alors ce liquide dans un tube à centrifuger de 10 cc et on centrifuge à 2000 t/min pendant 10 minutes. On pipette le surnageant contenant maintenant le Re et on le transfère dans une colonne chromatographique contenant une résine AG1-X8 préalablement lavée pour éliminer toute contamination. On peut à présent rincer la résine contenant l'échantillon avec du HNO_3 0.8N pour éliminer la matrice. Enfin, on récupère le rhénium en solution dans un bécher 10 cc propre en versant du HNO_3 8N dans la colonne. On fait enfin évaporer à sec la solution et on la reprend dans 2 ml de HNO_3 2%. Cette dernière est alors prête pour être analysée par ICP-MS.

2.6 Spectrométrie du rhénium

Les délais prévus pour l'installation d'un nouvel ICP-MS au GEOTOP-UQAM ayant été considérablement prolongés, les analyses spectrométriques pour le rhénium n'ont pas pu être réalisées à temps pour apparaître dans ce mémoire.

RÉFÉRENCES

- Birck, J. L., M. Roy Barman et F. Capmas. 1997. «Re-Os isotopic measurements at the femtomole level in natural samples». *Geostandards Newsletter*, vol. 21, no 1, p. 19-27. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-33745140487&partnerID=40&md5=12d2c450b1474f2f00970b2a66b27baa>>.
- Creaser, R. A., D. A. Papanastassiou et G. J. Wasserburg. 1991. «Negative thermal ion mass spectrometry of osmium, rhenium and iridium». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 55, no 1, p. 397-401. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0001959862&partnerID=40&md5=4910b693169c7ab6bd89b20fe0acf011>>.
- Meisel, T., N. Fellner et J. Moser. 2003. «A simple procedure for the determination of platinum group elements and rhenium (Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir and Pt) using ID-ICP-MS with an inexpensive on-line matrix separation in geological and environmental materials». *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 18, no 7, p. 720-726. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0042349247&partnerID=40&md5=477e9d44efc4c2c6f52b7fda28453eba>>.
- Meisel, T., L. Reisberg, J. Moser, J. Carignan, F. Melcher et G. Brüggemann. 2003. «Re-Os systematics of UB-N, a serpentinized peridotite reference material». *Chemical Geology*, vol. 201, no 1-2, p. 161-179. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0142009565&partnerID=40&md5=47b661d315fa1429ec6955841bb862d1>>.
- Nier, A. O. 1937. «The isotopic constitution of osmium [2]». *Physical Review*, vol. 52, no 8, p. 885. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-36149025636&partnerID=40&md5=fcd2ba799b0d30e33f46e72c84599f1e>>.
- Paul, M., L. Reisberg et N. Vigier. 2009. «A new method for analysis of osmium isotopes and concentrations in surface and subsurface water samples». *Chemical Geology*, vol. 258, no 3-4, p. 136-144. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-58149267859&partnerID=40&md5=36e10c522c1ca223f9e3cd22078bec61>>.
- Poirier, André. 2001. «Géochimie Re-Os des roches alcalines du bouclier indien». Thèse (M.Sc. en sciences de la Terre)--Université du Québec à Montréal, 2001.
- St-Onge, G., et C. Hillaire-Marcel. 2001. «Isotopic constraints of sedimentary inputs and organic carbon burial rates in the Saguenay Fjord, Quebec». *Marine Geology*, vol. 176, no 1-4, p. 1-22. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0035876689&partnerID=40&md5=aa0a1d167da9e9e5c92ef5a179c789a0>>.

Völkening, J., T. Walczyk et K. G. Heumann. 1991. «Osmium isotope ratio determinations by negative thermal ionization mass spectrometry». *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, vol. 105, no 2, p. 147-159. En ligne.
<<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-44949272374&partnerID=40&md5=e5971a5e6f11932f9f9c55894e526dbf>>.

CHAPITRE III

OSMIUM ISOTOPIC TRACING OF ATMOSPHERIC EMISSIONS FROM AN ALUMINUM SMELTER

Julien Gogot¹, André Poirier¹, Amiel Boullemant²

¹ GEOTOP, Université du Québec à Montréal, C.P. 8888, Succ. Centre-ville, Montréal, QC, H3C 3P8; ² Rio Tinto Alcan, QRDC, Pullenvale, 1 Technology Court, Brisbane, 4069 QLD, Australia.

Ce texte sera soumis, dans sa version anglaise, pour publication dans la revue *Environmental science & technology*.

Résumé

Pour la première fois, nous utilisons les isotopes de l'osmium (Os), comme traceurs des émissions atmosphériques d'une aluminerie située au Saguenay (Canada). L'alumine (extraite de la bauxite) est réduite par électrolyse en aluminium métallique, en utilisant des anodes carbonées. Ces anodes sont consommées et produisent de grandes quantités de CO₂. Les anodes sont faites de coke de pétrole et de brai et ont des rapports Re / Os élevés. En raison de l'âge géologique relativement important de leur matériel source, l'osmium dans les anodes montre une forte teneur en ¹⁸⁷Os radiogénique, produit de la désintégration du ¹⁸⁷Re. La composition isotopique en Os des émissions atmosphériques particulières est différente des autres sources d'osmium anthropogéniques usuelles, provenant de contextes géologiques ultramafiques peu radiogéniques. Cela suggère que l'Os est un bon candidat pour surveiller les émissions atmosphériques d'une aluminerie, avec un rapport ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os moyen (~2,5), supérieure à celui de la croûte continentale moyenne (~1,2), donc sensiblement différent de l'environnement naturel. Sur la propriété industrielle, nous avons observé une forte teneur en Os dans des dépôts de surface (jusqu'à 850 ppt), qui diminue progressivement en s'éloignant de l'usine (entre 0 et 4 km), jusqu'à atteindre 25 ppt au point d'échantillonnage le plus proche de la limite de la propriété industrielle (la valeur moyenne pour la croûte continentale est ~ 30 ppt). À partir du calcul du bilan annuel d'osmium pour l'usine et de considérations thermodynamiques, nous suggérons qu'une fraction de l'osmium pourrait être libérée sous forme gazeuse (comme OsF_x) aux cheminées. Globalement, cette étude démontre que les isotopes de l'Os sont de bons traceurs pour l'industrie de l'aluminium et suggère une bonne efficacité des dispositifs de réduction des émissions atmosphériques.

Mots clés: Osmium, rhénium, aluminerie, émissions atmosphériques, composition isotopique, couple Re-Os, procédé industriel.

Abstract

We present for the first time the use of osmium (Os) isotopes as a tracer of the atmospheric emissions from an aluminum smelter, in Saguenay (Canada). There, alumina (extracted from bauxite) is reduced through electrolysis into metallic aluminum using carbonaceous anodes. These anodes are consumed and produce large amounts of CO₂. Anodes are made of petroleum coke and pitch and have high Re/Os ratios. Due to the relatively large geological age of their source material, their osmium depicts a high content in radiogenic ¹⁸⁷Os produced from ¹⁸⁷Re decay. The isotopic composition of atmospheric emissions particulate is significantly different from other typical anthropogenic osmium, coming from ultramafic geological contexts which are less radiogenic. This suggests that Os is a good candidate to monitor the atmospheric emissions of an aluminum smelter, being significantly different from natural environment with an average ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os ratio (ca. 2.5) which is higher than continental crust composition (ca. 1.2). In the immediate surroundings of the aluminum smelter (i.e. on the industrial property) we observed a high Os content in surface deposits (850 ppt), which gradually decrease away from the factory (0 to 4 km), down to 25 ppt at the sampling point closest to the boundary of the industrial property (average continental crust value is about 30 ppt). From an osmium budget calculation for the smelter and from previous thermodynamic considerations, we suggest that some of the emitted osmium might be released in gaseous form (as OsF_x) at the stacks. Overall, this study demonstrates that Os isotopes are good trackers for the aluminum industry and have proved the efficiency of air emission abatement devices.

Keywords: Osmium, rhenium, aluminum smelter, atmospheric emissions, isotopic composition, Re-Os, industrial process.

3.1. Introduction

The chemical element osmium (atomic number # 76) has seven stable isotopes with a wide range of relative abundances in nature. Part of the ^{187}Os atoms found in a geological sample comes from the radioactive decay of ^{187}Re (half-life of about 42 Gyrs, (Smoliar, Walker et al. 1996), and varies as a function of both lithology and geological age. Osmium has a limited number of anthropogenic uses which should theoretically limit its dispersal in the environment. Nevertheless, osmium contamination does occur and the principal sources of osmium inputs to the environment seem to be derived from the industrial production of metals (Rodushkin, Engström et al. 2007), automotive exhaust catalysts (Rauch, Hemond et al. 2004; Poirier and Gariépy 2005) and bio-medical facilities due to the use of OsO_4 as a fixative for electron microscopy, emitted from hospital incinerators (Esser and Turekian 1993). Elevated osmium concentrations have been reported in coastal and estuarine sediments, and irregular isotopic compositions have supported the conclusion that anthropogenic Os input into the environment is occurring (Esser and Turekian 1993; Ravizza and Bothner 1996). Dissolved aquatic Os is believed to be rapidly scavenged onto particle surfaces in reducing environmental redox settings, so that Os dispersion in such aquatic environment is controlled by particle transfers (Williams, Marcantonio et al. 1997). This chemical behaviour has generated interest in the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio as a tracer of anthropogenic inputs to sediments (Esser and Turekian 1993; Ravizza and Bothner 1996; Williams, Marcantonio et al. 1997).

Our study area is the surroundings of the Grande-Baie aluminum smelter (G-B), operated by Rio Tinto Alcan near the town of La Baie (Saguenay, Québec, Canada). Located on the shores of the Baie des Ha!-Ha! (fig. 3.1), this smelter started operations in 1980. Aluminum smelting is a major industrial process within the realm of base metal production. The process of aluminum production involves the electrolytic reduction of alumina to $\text{Al}_{(\text{liquid})}$ by reacting with a carbon-rich anode in a cell containing a molten bath mainly containing cryolite (Na_3AlF_6), used as a fusion flux. In this specific case, the main atmospheric emissions are, in order of abundances, CO_2 , gaseous fluorides, sulfur dioxide (SO_2) and dust (Divan Junior, Oliva et al. 2008). Thus, the hundred meter-long pot rooms are subject to dust emission monitoring associated with produced gases. Raw pot gases and dust are recovered directly

from the cells and later scrubbed at GTCs, with bag filters and injections of fresh alumina to react with the fluoride in the gas. This process is >99.5 % efficient at removing dust and fluoride gases (Boullemant 2011). During maintenance operations on pots (especially during anode replacements), particulate matter that is neither recovered nor treated can be emitted via roof vents. These emissions are most probably deposited in the local environment of G-B (emissions at low velocity, low temperature of “large” particles –i.e. >2.5 μm). Another ~17 tons/y of dust is emitted from the anode baking furnaces, where prebake technology anodes are manufactured, despite the fact that the majority of fume and dust are collected to the FTC by the same process as in GTC (alumina scrubbing).

Emitted dust comes mainly from the anode consumption. Osmium contained as impurity in the anode will be emitted as well and such a heavy metal (atomic mass ~ 190.2 g/mol) will have an isotopic composition unfractionated by the process. Depending on the age and composition of local rock, the isotopic signature of dust can be different and identifiable from the surrounding environment. The anode is an essential component of the electrolysis process used in aluminum smelters and the fact that it is fully consumed during the reaction suggests that trace elements contained in it can be emitted at the stacks, being drawn in and transported by the generated gas. The anode being a carbon-rich by-product of petroleum refining industry (petroleum coke and pitch), we would expect it to contain a significant amount of radiogenic osmium (Selby, Creaser et al. 2005). Coke and pitch are characterised by high Re/Os elementary ratios, and the million years of burial allowed a large fraction of the ^{187}Re present to disintegrate naturally into ^{187}Os . Consequently the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio of coke/pitch will be much higher than ultramafic deposits, which are the typical anthropogenic platinum group metal sources and have Os isotopic signatures closer to the Earth’s mantle (0.1-0.2).

Therefore it should be possible to follow emissions of osmium in the atmosphere from smelters using its isotopic fingerprint. An anode used in aluminum smelting was measured at $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 2.393 \pm 0.005$ (2σ) (Boullemant 2011) yielding a radiogenic value as expected, which is significantly different from usual anthropogenic sources (<0.2) (Peucker-Ehrenbrink and Ravizza 2000; Chen, Sedwick et al. 2009), and from average eroding continental crust (about 1.4) (Peucker-Ehrenbrink and Jahn 2001).

3.2. Experimental Section

We studied the uppermost 80 cm corresponding to the last ca. 300 years of a piston core raised in Baie des Ha!-Ha! during the 1997 cruise of the CSS Martha L. Black. This core was raised immediately following a local flash flood in 1996 that deposited ca. 10 cm of sediments (St-Onge and Hillaire-Marcel 2001). A complementary box core from the same location was obtained in June 2010 aboard R/V Coriolis II, in order to obtain the present day deposition signature record, and hence get a more complete picture of the sedimentary history for the area. Soil and river sediment samples were collected in August 2010 nearby the aluminum smelter (fig. 3.2). Fiberglass filters used for 2.5 μm particulate matter ($\text{PM}_{2.5}$) sampling of the exhaust stacks of Grande-Baie's gas treatment center (in the Al-reduction sector) and fumes treatment center (in the anode baking sector) have been also obtained. Gases containing particulate matter were sampled in the chimneys, just before the exhaust to the atmosphere. An air volume of about 800 m^3 was sampled before the fiberglass filters was removed and stored carefully in a clean plastic bag. Because we wanted the solid-dust-fraction only; ice was placed before the filters in the sampling system in order to minimize condensation on the fiberglass filters. Filters from two air quality monitoring stations located outside of the industrial property were also collected. These glass fiber filters have captured PM_{total} present in ambient air for a week. The respective locations of these stations appear on Fig. 2 under the names *Station 2A* and *Station 4B*. A piece of anode used by the smelting process was analyzed in order to obtain an Os input signal. Fresh alumina, roof vent dust, and final aluminum were also analysed to determine G-B's osmium annual budget. Samples were ground to a fine powder in an alumina mortar and pestle apparatus. About 1g of powdered sample (less for the anode) was mixed with a ^{190}Os - ^{185}Re pre-mixed spike and inverse *aqua regia* (3 parts HNO_3 , 2 parts HCl) in a quartz vessel. This mixture was digested for 3h30 at 300°C under pressure of 120 bars of nitrogen in a High Pressure Asher (Anton Paar). This precludes the escape of gases (including volatile OsO_4) from the vessels even under oxidizing conditions and high temperatures (Meisel, Fellner et al. 2003; Meisel, Reisberg et al. 2003; Paul, Reisberg et al. 2009). After digestion, osmium was extracted using a liquid-liquid extraction technique (Birck, Roy Barman et al. 1997) and purified by micro-distillation (Roy-Barman and Allègre 1994).

Prior to mass spectrometry, Os samples were loaded with a small quantity of activator (0.5 μL of freshly prepared barium hydroxide in NaOH solution) on Pt filaments previously outgassed in air. Isotopic analyses were performed by negative thermal ionization mass spectrometry (N-TIMS) on a Thermo Scientific Triton equipped with an O_2 -bleeding valve (Creaser, Papanastassiou et al. 1991; Völkening, Walczyk et al. 1991). This instrument was equipped with a dedicated sample turret and ion source for Os measurements. Samples were measured by peak jumping on a secondary electron multiplier. We measured all Os isotopes (except ^{184}Os) as oxides and monitored $^{185}\text{Re}^{16}\text{O}_3$ for potential interference on $^{187}\text{Re}^{16}\text{O}_3$ on mass 235. The oxygen bleeding rate into the mass spectrometer source was optimized for each sample, and was typically 2×10^{-7} mbars. During the course of this study, full-procedure blanks ($n = 16$) were negligible and yielded between 0.02 and 0.71 pg (average = 0.15 pg) of total osmium with $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ average ratios of 1.02 ± 0.05 (2σ). Repeated osmium DROs standard measurements ($n = 12$) yielded an average ratio of $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0.1604 + 0.0006/-0.0009$ (2σ) for ca. 10 pg size loads.

3.3. Results and discussion

The process of aluminum production involves the electrolytic reduction of alumina in a cell that is dissolved in a molten bath mainly containing cryolite (Na_3AlF_6), used as a fusion flux. Thus, the hundred meter-long pot rooms are subject to dust emission monitoring associated with produced gases. Raw pot gases and dust are recovered directly from the cells and later scrubbed at GTCs, with bag filters and injections of fresh alumina to react with the fluoride in the gas. This process is >99.5 % efficient at removing dust and fluoride gases (Boullemant 2011). During maintenance operations on pots (especially during anode replacements), particulate matter that is neither recovered nor treated can be emitted via roof vents. These emissions are most probably deposited in the local environment of G-B (emissions at low velocity, low temperature of “large” particles –i.e. $>2.5 \mu\text{m}$). Another ~17 tons/y of dust is emitted from the anode baking furnaces, where prebake technology anodes are manufactured, despite the fact that the majority of fume and dust are collected to the FTC by the same process as in GTC (alumina scrubbing).

Isotopic compositions and concentrations of osmium prior to year 1850 were obtained from sediment samples of the appropriate stratigraphic levels from the piston core. These correspond to a natural (pre-industrial) background of the regional environment of G-B : $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} \sim 2.3$ and $[\text{Os}] = 30$ ppt (fig. 3.3). This sedimentary $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio is higher than the average upper continental crust (Peucker-Ehrenbrink and Jahn 2001) and, surprisingly, very close to the one measured in anodes. This radiogenic composition is most likely a consequence of the local geology: with a geological age of ~ 1 Ga, the Grenville geological province is a belt of metamorphic rocks containing large masses of intrusive rocks outcropping over a length of almost 2000 km and a width of 300 to 600 km at the southern margin of the Canadian Shield. This is the last province (mountain range) to have been added to the Precambrian Shield (Hocq and Dubé, 1994). The Grenville Province local signature creates a difficulty in discerning the signal of the anode within the local sediments. However, concentrations of osmium in sediments are stable over time, suggesting no significant input during the industrial era. We note a slight increase in Os content beneath the level of the flood layer of 1996, which could be the result of early diagenetic processes, related to the redox affinities of osmium. The sediments brought in the Baie des Ha!-Ha! by the 1996 flood created a layer of local (oxic) detrital material from which Os diffused down to the underlying more organic-rich layer (fig. 3.3). The osmium content of the surface sediment (1997-2010) seems to be confirming this, with contents lower than pre-1996 layers. The isotopic compositions of Os in the sediment also remain similarly variable in the industrial levels. The possibility that classical anthropogenic input (i.e. low $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$) could compensate an eventual contribution of G-B is refuted by the fact that there is no significant increase in Os concentration in surface sediment.

Natural variability seems to be the dominating factor for the osmium changes observed in the sediments from Baie des Ha!-Ha!, thus suggesting a rather weak influence, if any, of G-B on the regional Os budget. There is no evidence that anthropogenic osmium is contaminating this sedimentary environment, except perhaps in the shallowest levels.

When measuring samples of soil and sediment from the local environment of the smelter, we observed a gradual decrease in concentrations of Os (from 850 to 13 ppt) away from the factory (fig. 3.4). A value of 25 ppt is measured at the sampling point closest to the boundary

of the property of RTA, which is below the average natural level of the eroding continental crust (30 ppt), and very close to the natural local background (fig. 3.3). The waste water cleaning process set up by G-B, which includes sedimentation lakes (fig. 3.4) thus seems efficient for particulate osmium removal. Although the concentration of osmium on filters from the GTC's stacks is high, the amount of osmium released annually in the form of solid particles is low (~2.5 g Os/y) when accounting for the particulate matter emission flow rate at stacks.

Finally, when trying to understand the Grande-Baie smelter's internal budget of osmium, we end up with a significant deficit on the output side (ca. 65%). We are still investigating this issue, but excluding an analytical artifact, we suggest that some of the exhausted osmium could be released in gaseous form (OsF_x) from GTC (table E.1). Indeed, the thermodynamics of the fluoride-rich process of aluminum production favours the generation of this kind of volatile species (Haynes 2011). The environmental behaviour of such compounds is unknown. The fact that little to no osmium contamination from G-B occurs outside the smelter's vicinity would suggest that the atmospheric residence time of these fluoride is long enough to have been dispersed and diluted away from its source.

If G-B is representative of the average aluminum smelting plants worldwide, and if we take as reference our results of the effective particulate osmium traced in the $\text{PM}_{2.5}$ emissions for a 51.6 M tons annual worldwide production of primary aluminum (Wang, Leung et al. 2012), it would mean that ca. 600 g of particulate osmium would be released by the global aluminum industry, as calculated with the equation below:

$$\left[\frac{(\text{Os}_{\text{anodes}}) - (\text{Os}_{\text{aluminum}} + \text{Os}_{\text{recycled anodes}})}{\text{Al}_{\text{G-B annual production}}} \right] \times \text{Al}_{\text{annual worldwide production}} = \text{Os}_{\text{annual worldwide released}}$$

$\text{Os}_{\text{anodes}} = 25.7 \text{ g}$ → absolute Os quantity in consumed anodes

$\text{Os}_{\text{aluminum}} = 6.72 \text{ g}$ → absolute Os quantity in produced aluminum

$\text{Os}_{\text{recycled anodes}} = 0.18 \text{ g}$ → absolute Os quantity in butts (recycled anodes)

$\text{Al}_{\text{G-B annual production}} = 215\,000 \text{ t. of Al produced}$

$\text{Al}_{\text{annual worldwide production}} = 51\,600\,000 \text{ t. of Al produced}$

Although this amount seems low, it is interesting to add it to the annual global budget of anthropogenic osmium released into the environment, as to note that the tracing of sources of contamination by the use of radiogenic isotopes is an effective and innovative technology.

LITERATURE CITED

- Birck, J. L., M. Roy Barman, et al. (1997). "Re-Os isotopic measurements at the femtomole level in natural samples." Geostandards Newsletter **21**(1): 19-27.
- Boullemant, A. (2011). "PM2.5 emissions from aluminum smelters: coefficients and environmental impact." Journal of the Air & Waste Management Association **61**(3): 311-318.
- Chen, C., P. N. Sedwick, et al. (2009). "Anthropogenic osmium in rain and snow reveals global-scale atmospheric contamination." Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **106**(19): 7724-7728.
- Creaser, R. A., D. A. Papanastassiou, et al. (1991). "Negative thermal ion mass spectrometry of osmium, rhenium and iridium." Geochimica et Cosmochimica Acta **55**(1): 397-401.
- Divan Junior, A. M., M. A. Oliva, et al. (2008). "Dispersal pattern of airborne emissions from an aluminium smelter in Ouro Preto, Brazil, as expressed by foliar fluoride accumulation in eight plant species." Ecological Indicators **8**(5): 454-461.
- Esser, B. K. and K. K. Turekian (1993). "Anthropogenic osmium in coastal deposits." Environmental Science and Technology **27**(13): 2719-2724.
- Haynes, W. M. (2011). Handbook of Chemistry and Physics. Handbook of Chemistry and Physics. **91**: 4-79.
- Hocq, M. et Dubé, C. (1994). Géologie du Québec. Les publications du Québec. 154 p.
- Meisel, T., N. Fellner, et al. (2003). "A simple procedure for the determination of platinum group elements and rhenium (Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir and Pt) using ID-ICP-MS with an inexpensive on-line matrix separation in geological and environmental materials." Journal of Analytical Atomic Spectrometry **18**(7): 720-726.
- Meisel, T., L. Reisberg, et al. (2003). "Re-Os systematics of UB-N, a serpentized peridotite reference material." Chemical Geology **201**(1-2): 161-179.
- Paul, M., L. Reisberg, et al. (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. and B.-m. Jahn (2001). "Rhenium-osmium isotope systematics and platinum group element concentrations: Loess and the upper continental crust." Geochem. Geophys. Geosyst. **2**(10).
- Peucker-Ehrenbrink, B. and G. Ravizza (2000). "The marine osmium isotope record." Terra Nova **12**(5): 205-219.
- Poirier, A. and C. Gariépy (2005). "Isotopic signature and impact of car catalysts on the anthropogenic osmium budget." Environmental Science and Technology **39**(12): 4431-4434.
- Rauch, S., H. F. Hemond, et al. (2004). "Recent Changes in Platinum Group Element Concentrations and Osmium Isotopic Composition in Sediments from an Urban Lake." Environmental Science and Technology **38**(2): 396-402.
- Ravizza, G. E. and M. H. Bothner (1996). "Osmium isotopes and silver as tracers of anthropogenic metals in sediments from Massachusetts and Cape Cod bays." Geochimica et Cosmochimica Acta **60**(15): 2753-2763.

- Rodushkin, I., E. Engström, et al. (2007). "Osmium in environmental samples from Northeast Sweden. Part II. Identification of anthropogenic sources." Science of the Total Environment **386**(1-3): 159-168.
- Roy-Barman, M. and C. J. Allègre (1994). "¹⁸⁷Os/¹⁸⁶Os ratios of mid-ocean ridge basalts and abyssal peridotites." Geochimica et Cosmochimica Acta **58**(22): 5043-5054.
- Selby, D., R. A. Creaser, et al. (2005). "Evaluation of bitumen as a ¹⁸⁷Re–¹⁸⁷Os geochronometer for hydrocarbon maturation and migration: A test case from the Polaris MVT deposit, Canada." Earth and Planetary Science Letters **235**(1-2): 1-15.
- Smoliar, M. I., R. J. Walker, et al. (1996). "Re-Os ages of group IIA, IIIA, IVA, and IVB iron meteorites." Science **271**(5252): 1099-1102.
- St-Onge, G. and C. Hillaire-Marcel (2001). "Isotopic constraints of sedimentary inputs and organic carbon burial rates in the Saguenay Fjord, Quebec." Marine Geology **176**(1-4): 1-22.
- Völkening, J., T. Walczyk, et al. (1991). "Osmium isotope ratio determinations by negative thermal ionization mass spectrometry." International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes **105**(2): 147-159.
- Wang, H., D. Y. C. Leung, et al. (2012). "Energy analysis of hydrogen and electricity production from aluminum-based processes." Applied Energy **90**(1): 100-105.
- Williams, G., F. Marcantonio, et al. (1997). "The behavior of natural and anthropogenic osmium in Long Island Sound, an urban estuary in the eastern U.S." Earth and Planetary Science Letters **148**(1-2): 341-347.

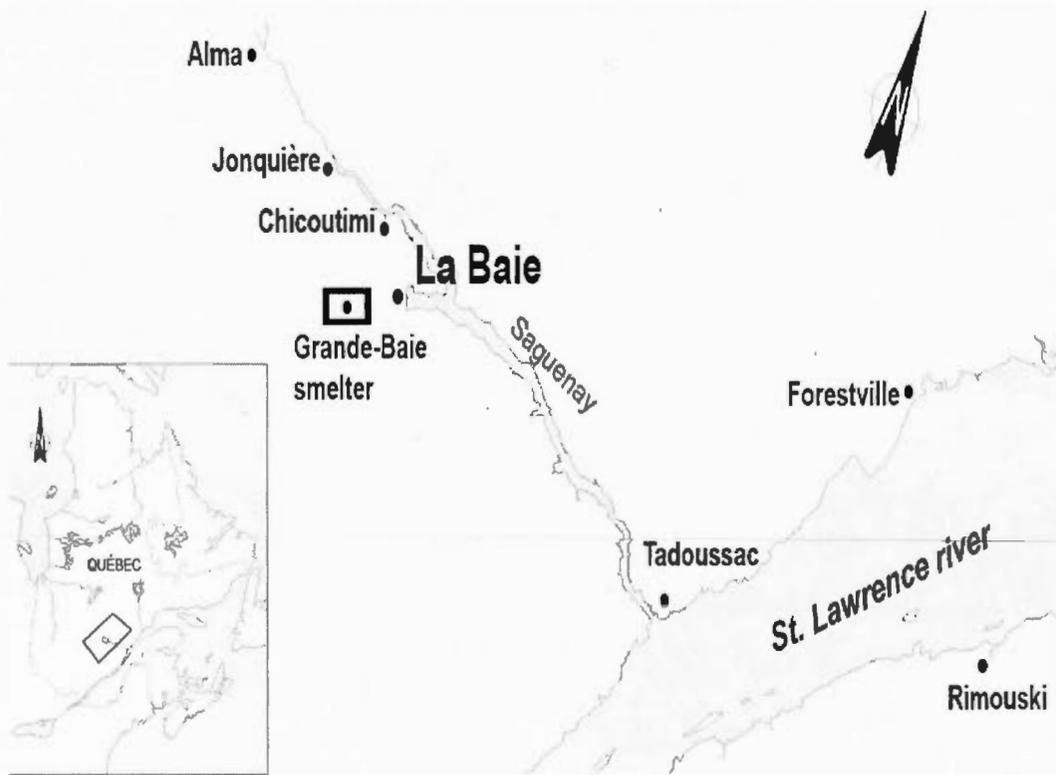


Figure 3.1. Grande-Baie aluminum smelter location.

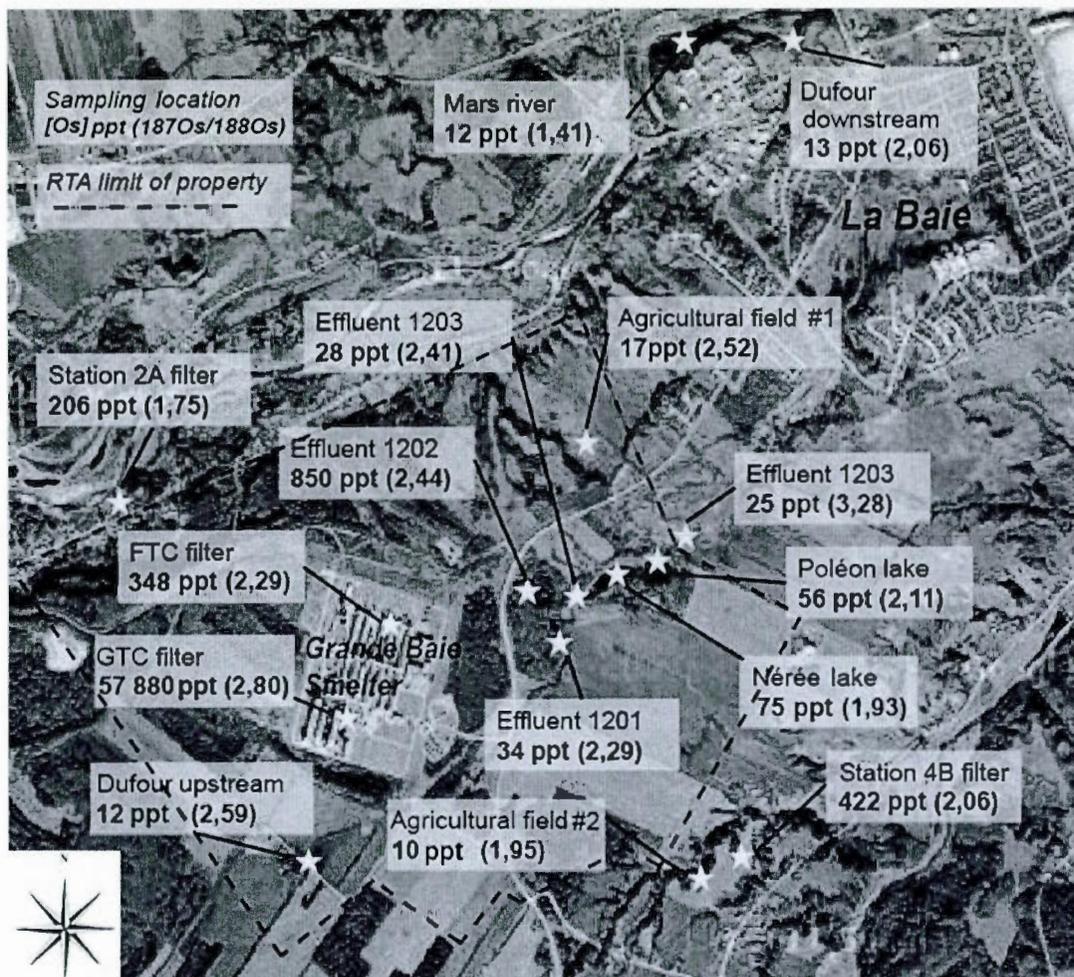


Figure 3.2. Close-up view of sampling location.

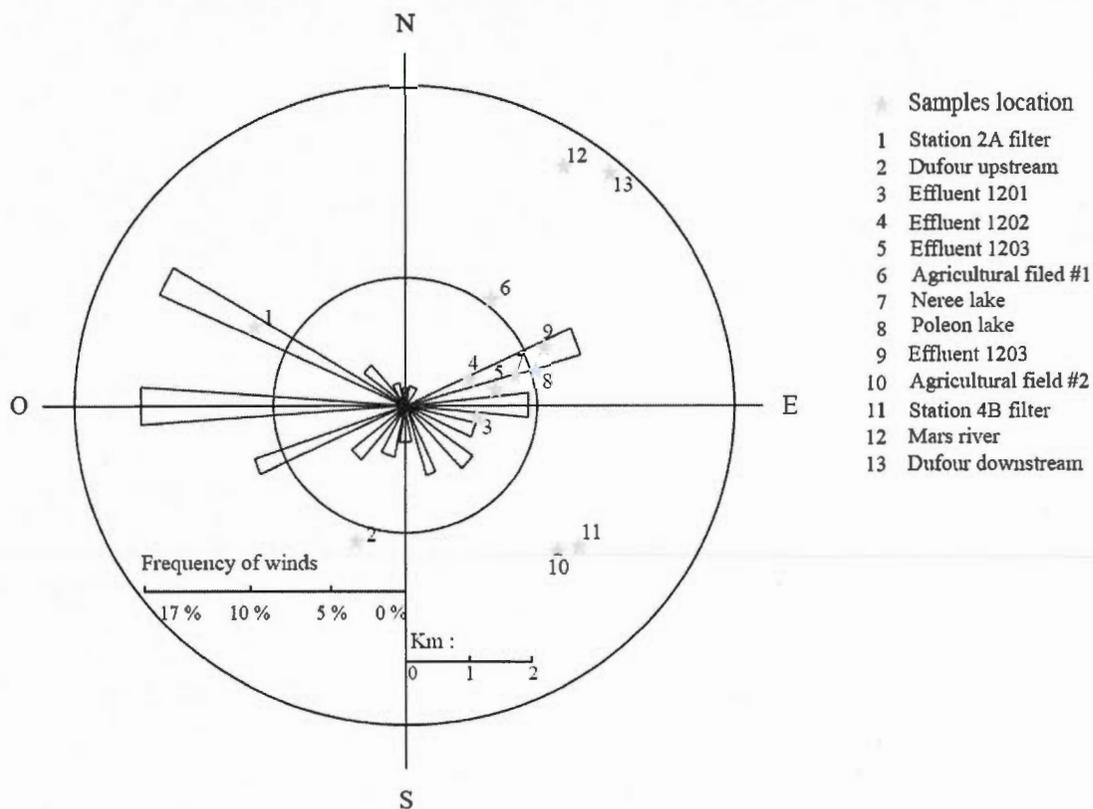


Fig 3.3. Radial diagram of winds distribution for the Grande-Baie's smelter and locations of samples collected. Modified from the environmental audit report of sampling in urban areas of the Grande-Baie (GENIVAR, 2008).

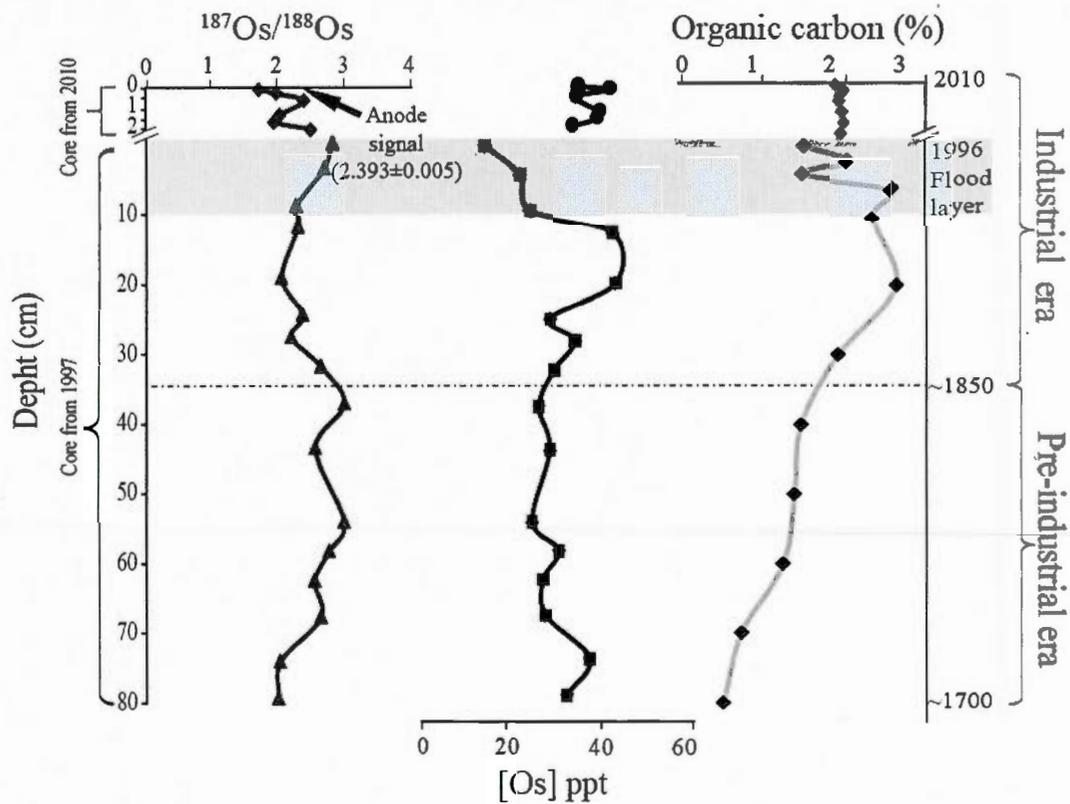


Figure 3.4. Osmium content, organic carbon and isotopic composition of sediments from Baie des Ha! Ha!, Québec. Chronology of 1997's core modified from St-Onge and Hillaire Marcel, 2001.

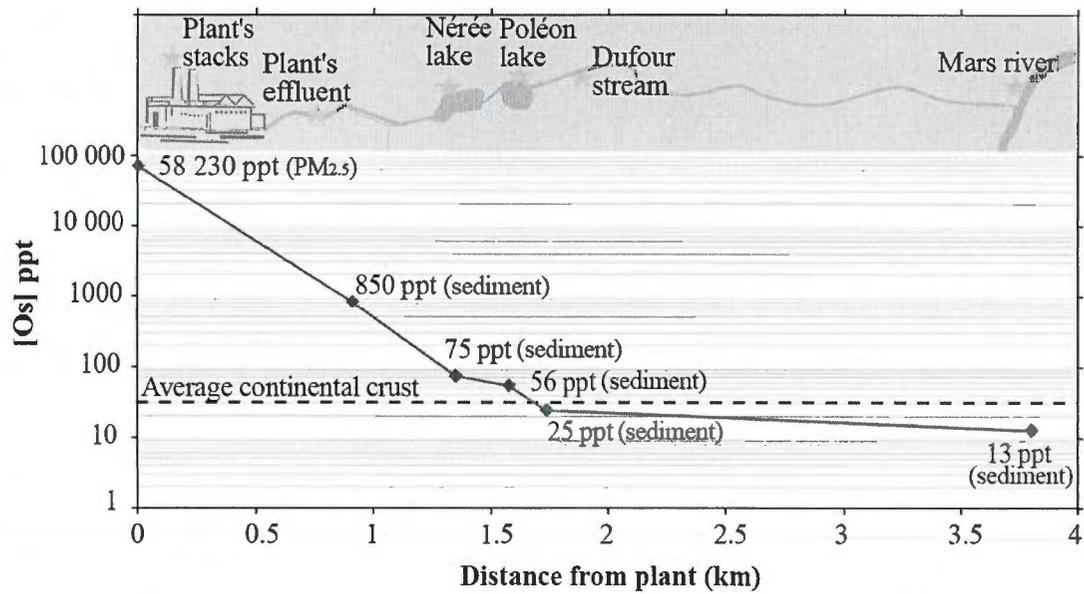


Figure 3.5. Decrease of osmium content in the near environment of G-B smelter.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

De nos jours, il est primordial d'évaluer les impacts environnementaux des industries de la façon la plus précise qui soit, en développant de nouveaux moyens d'évaluation combinant différents champs scientifiques et en les appliquant à de nouveaux domaines. C'est le cas de la présente étude qui applique pour la première fois les techniques de géochimie isotopique au suivi des émissions atmosphériques d'une aluminerie.

La présente étude visait à utiliser la chimie des isotopes comme traceurs des émissions atmosphériques particulières d'une aluminerie située au Saguenay. Certaines études isotopiques antérieures ont permis de quantifier l'apport anthropique global en métaux lourds à un environnement naturel, cependant, l'utilisation des isotopes radiogéniques comme traceurs des sources de pollution ponctuelles est encore peu répandue et les sources industrielles de pollution par certains métaux sont encore mal connues. Cette étude a permis de déterminer les compositions isotopiques et concentrations d'un métal d'intérêt géochimique (ayant une composition isotopique variable), l'osmium, dans les émissions atmosphériques d'une aluminerie et de les comparer au niveau naturel de l'environnement local.

Nous avons pu réaliser une cartographie des compositions isotopiques et des concentrations en osmium pour l'environnement local et régional de l'usine. Il fut également possible de distinguer la part des retombées atmosphériques en osmium attribuable à l'usine dans le milieu ambiant, en la différenciant du bruit de fond naturel mesuré sur les niveaux pré-anthropiques d'une carotte sédimentaire locale (fig. E.1).

Ce sont les anodes qui nous intéressaient dans le procédé industriel de production d'aluminium, puisqu'elles sont presque totalement brûlées en CO_2 émit aux cheminées et qu'on suppose qu'une fraction des éléments traces qu'elles contiennent se retrouve dans les émissions atmosphériques de l'usine. L'étude préliminaire d'un fragment d'anode effectuée au GEOTOP-UQAM en 2008 avait permis de révéler des compositions isotopiques distinctes

des sources anthropiques usuelles pour les isotopes radiogéniques de l'Os. Cela s'explique par la longue période géologique nécessaire à la formation des matières pétrolifères utilisées pour la fabrication des anodes. Ce temps géologique a permis au ^{187}Re présent d'engendrer du ^{187}Os , et de donner à l'osmium anodique un rapport isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ élevée (2,0-2,4) et distinct des sources anthropiques usuelles d'Os qui sont issues de gisements ultramafiques (faible rapport Re/Os) et qui ont un rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ proche du manteau (0.12).

L'analyse de carottes de la Baie des Ha!-Ha! a permis de déterminer la composition isotopique de l'osmium et la concentration du bruit de fond naturel ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} \sim 2,3$; $[\text{Os}] \sim 30$ ppt, avant l'année 1850) de l'environnement régional de Grande-Baie. Ce bruit de fond sédimentaire $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ est plus élevé que celui de la croûte continentale moyenne ($\sim 1,2$) et très proche de celui mesuré dans les anodes (Peucker-Ehrenbrink et Jahn, 2001). Cette composition interprétée comme une conséquence de la géologie locale, le Grenville, qui est une ceinture de roches métamorphiques contenant de grands massifs de roches intrusives qui affleure sur une longueur de près de 2000 km et une largeur de 300 à 600 km à la marge sud-est du Bouclier canadien. C'est la dernière province (chaîne de montagnes) précambrienne à s'être ajoutée au Bouclier (Hocq et Dubé, 1994). Avec un âge géologique de ~ 1 Ga la province du Grenville, crée une difficulté à distinguer le signal éventuel de l'anode dans les sédiments (Levasseur *et al.*, 2000). Cependant, les concentrations d'osmium dans les sédiments sont stables dans le temps, avant et après l'implantation de l'usine (tabl. C.1 et C.2). Seule une légère augmentation sous le niveau de la couche de crue de 1996 est perceptible, et des processus de diagenèse précoce peuvent être invoqués pour cette augmentation. Les concentrations d'osmium dans les sédiments plus récents (1997-2010) confirment l'absence d'influence de G-B pour l'Os dans la BHH, avec des teneurs faibles d'Os. La variabilité naturelle semble être le facteur dominant pour les variations d'osmium observées dans les sédiments de la Baie des Ha!-Ha!. En fait, indépendamment de la source, peu d'osmium anthropique semblent contaminer cet environnement sédimentaire.

Sur le terrain industriel de l'usine G-B on observe une diminution progressive des concentrations d'Os (de 850 ppt à 13 ppt) au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'usine. La concentration d'Os mesurée au point d'échantillonnage le plus proche de la limite de la propriété de RTA est finalement en dessous du niveau moyen naturel de la croûte

continentale et similaire au bruit de fond naturel local. Le système de canalisation et de décontamination des eaux usées et de ruissellement mis en place par l'usine (lacs de sédimentation) est donc efficace pour éliminer l'osmium particulaire. Cependant, il serait intéressant d'étudier la solubilité de l'osmium depuis le premier effluent de l'usine jusque dans la Baie des Ha! Ha!. En effet, selon la nature des eaux (pH/Eh) l'osmium pourrait être solubilisé dans la phase aqueuse et ne pas laisser de traces dans l'environnement sédimentaire. Par conséquent, cet osmium solubilisé provenant de l'usine Grande-Baie pourrait voyager jusqu'à des points très éloignées de la source.

Les concentrations élevées en Os des filtres PM_{totales} de la station 2A pourraient s'expliquer par la présence en amont de l'usine G-B et sous les vents dominants (fig. F.1), de l'aéroport de Bagotville et d'une base militaire aérienne, dont les carburants utilisés par les avions sont susceptibles d'être une source d'osmium. Il serait donc intéressant d'analyser les compositions isotopiques et les concentrations en osmium des émissions atmosphériques provenant de ces deux sites, afin de déterminer leur impact sur l'environnement local.

Bien que les concentrations d'osmium sur les filtres aux cheminées de l'usine soient élevées, la quantité d'osmium rejetée annuellement sous forme de particules solides est faible (~ 1.4 g Os / an), compte tenu de la faible masse totale d'émissions de matières particulaires aux cheminées. Environ 1.1 g Os / an s'échappent aussi sous forme solide dans les poussières d'évents non captées par le centre de traitement des gaz (fig. A.1). Le rejet d'osmium sous forme solide est donc estimé à 2.5 g /an pour une production annuelle de $215\,000$ tonnes d'aluminium de première fusion. En se basant sur le bilan de l'usine G-B (fig. A.1), on peut estimer à ~ 600 g le rejet annuel d'osmium dans l'environnement global provenant de la production mondiale d'aluminium (51.6 Millions de tonnes métriques).

En essayant de boucler le bilan interne d'osmium d'UGB, nous finissons avec un déficit d'osmium en sortie. Ce paradoxe apparent peut être résolu si l'osmium s'échappe des cheminées sous forme gazeuse OsF_x au CTG (fig.A.1). En effet, la grande quantité de fluorure utilisée pour l'électrolyse semble rendre favorable, d'un point de vue thermodynamique, la formation de ce genre d'espèces volatiles (tabl. E.1). Le comportement environnemental de ces composés n'est pas connu, mais le fait que peu ou pas de contamination d'osmium ne soit retracée en dehors du site de l'aluminerie, suggère que leur

temps de séjour atmosphérique est assez long pour qu'ils aient été dispersé (et dilué) loin de la source.

Il serait donc intéressant pour compléter cette étude, de récolter les gaz d'électrolyse directement à la sortie des cheminées et de pouvoir les analyser sous leur forme gazeuse pour ainsi déterminer si l'Os manquant au bilan se retrouve bien sous forme gazeuse OsF_x . Cependant, compte tenu des volumes de gaz très élevés émis aux cheminées, la concentration de ces gaz en OsF_x pourrait être en dessous des limites de détection des appareils analytiques. Il serait alors judicieux d'utiliser un système similaire à la trappe cryogénique utilisée lors de notre étude pour la récolte des $PM_{2.5}$ aux cheminées. En effet, cette trappe utilisée dans notre cas pour empêcher la condensation sur les filtres, verrait son usage détourné pour piéger les composés d' OsF_x par condensation, leurs propriétés thermodynamiques permettant théoriquement cela (tabl. E.1).

APPENDICE A

BILAN ANNUEL EN OSMIUM DE L'ALUMINERIE GRANDE-BAIE

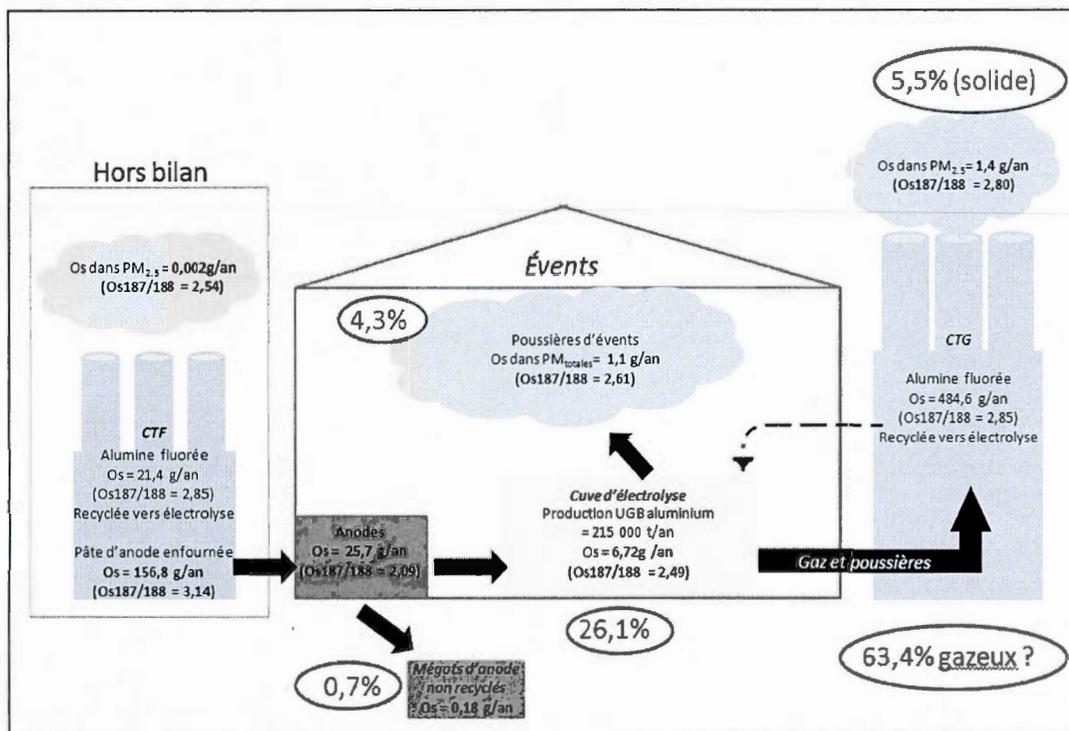


Figure A.1 Bilan annuel des rejets d'osmium de l'usine Grand-Baie, basé sur une production annuelle moyenne de 215 000 tonnes d'aluminium.

APPENDICE B

ANALYSES DES ÉTALONS ET DES BLANCS

Cette section présente les résultats d'analyses répétées d'une solution étalon d'osmium par N-TIMS sur le Triton, de même que les résultats des blancs répétés avec chaque série d'échantillons.

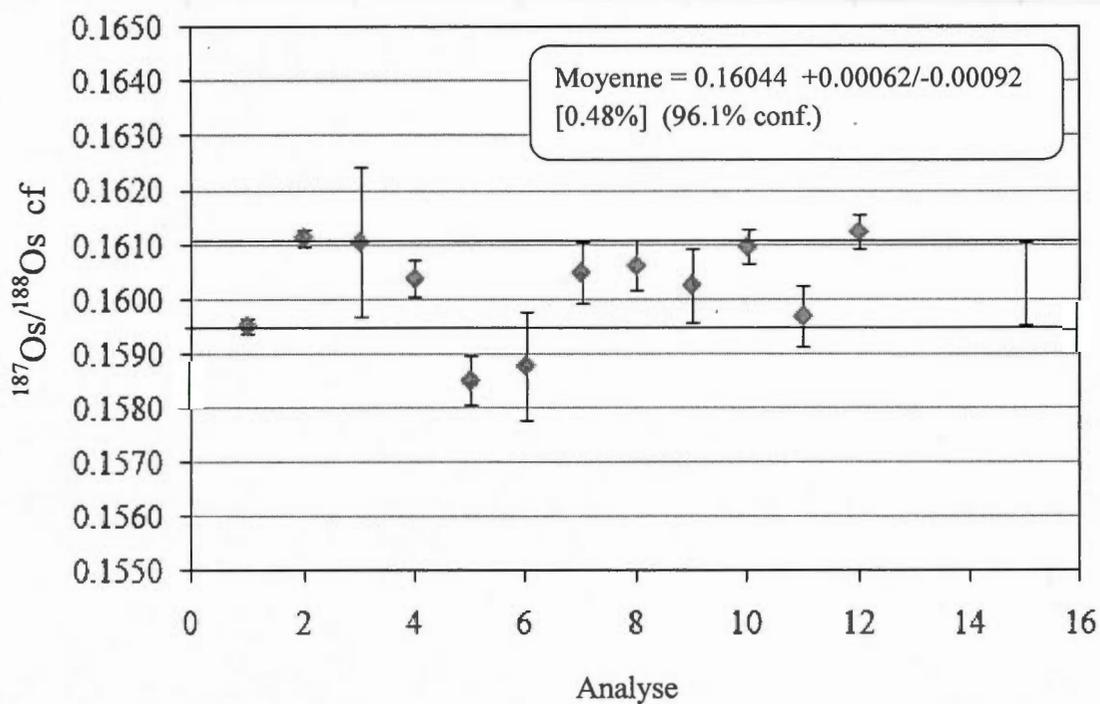


Figure B.1 Résultats des analyses d'étalon d'osmium pour le rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (corrigé pour le fractionnement). Le calcul de de la moyenne a été réalisé avec le logiciel Isoplot (Ludwig, 1991)

Tableau B.2
Concentrations en osmium et
rapport isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ des blancs

Date	[Os] pg	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
05-mai-2010	0,71	0,37
17-sept-2010	0,10	0,55
24-sept-2010	0,09	0,89
04-oct-2010	0,08	0,59
05-oct-2010	0,08	0,91
08-oct-2010	0,03	0,72
28-oct-2010	0,03	0,87
15-nov-2010	0,02	1,90
18-nov-2010	0,03	1,07
15-nov-2010	0,11	0,47
06-déc-2010	0,36	1,78
18-janv-2011	0,19	0,99
24-mars-2011	0,13	1,96
28-mars-2011	0,17	0,94
14-avr-2011	0,18	1,13
04-mai-2011	0,11	1,12
Moyenne	0,15±0,17 (S)	1,02±0,48 (S)

APPENDICE C

DONNÉES GÉOCHIMIQUES

Tableau C.1

Données géochimiques de la carotte WB97-01-17PC09 prélevée dans la Baie des Ha! Ha! en 1997 (des données complémentaires sont disponibles dans St-Onge et Hillaire-Marcel, 2001)

Profondeur (cm)	Repère temporel	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ $\pm (2\sigma)$	[Os] (ppt)
1,5	1996	2,75 \pm 0,01	14
7,5	1997	2,64 \pm 0,00	22
12,5	1983	2,25 \pm 0,00	24
15,5	1969	2,25 \pm 0,01	42
22,5	1934	2,01 \pm 0,00	43
27,5	1909	2,32 \pm 0,01	29
30,5	1894	2,15 \pm 0,01	34
34,5	1874	2,58 \pm 0,00	30
39,5	1849	2,92 \pm 0,00	26
45,5	1819	2,50 \pm 0,02	29
55,5	1769	2,92 \pm 0,01	25
59,5	1749	2,70 \pm 0,01	31
63,5	1729	2,49 \pm 0,02	27
68,5	1704	2,58 \pm 0,01	28
74,5	1674	1,99 \pm 0,01	37
79,5	1649	1,96 \pm 0,00	32

Tableau C.2
Données géochimiques de la carotte COR1003-04BC
prélevée dans la Baie des Ha! Ha! en 2010

Profondeur (cm)	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ $\pm (2\sigma)$	[Os] (ppt)	N_{total} (%)	C_{total} (%)	C_{org} (%)	C_{inorg} (%)	C/N	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
0	1,67±0,01	35	0,09	2,03	1,93	0,10	21,54	-27,3
0,5	1,93±0,01	42	0,11	2,04	2,04	0,00	21,10	-27,2
1	2,34±0,01	34	0,11	2,04	2,02	0,02	21,75	-27,3
1,5	-	-	0,12	2,06	2,04	0,02	20,92	-27,0
2	1,98±0,01	39	0,11	2,06	2,06	0,00	21,51	-27,2
2,5	1,89±0,01	39	0,11	2,02	2,03	0,00	21,66	-27,1
3	2,44±0,00	34	0,11	2,15	1,95	0,20	22,39	-26,4
3,5	-	-	0,10	1,96	1,96	0,00	21,87	-27,0
4	-	-	0,10	2,06	1,91	0,14	23,33	-27,3
4,5	-	-	0,10	2,01	1,84	0,17	22,51	-27,1
5	-	-	0,10	2,03	1,79	0,24	23,45	-27,1
5,5	2,79±0,05	38	0,10	2,09	1,79	0,30	24,34	-27,1
6	-	-	0,09	2,10	1,76	0,33	25,90	-27,2
7	-	-	0,10	2,17	1,78	0,39	25,49	-27,0
8	3,10±0,01	32	0,10	2,23	1,81	0,41	26,49	-27,1
9	-	-	0,07	1,74	1,34	0,40	27,75	-27,2
10	-	-	0,08	1,90	1,54	0,36	27,34	-26,9
11	-	-	0,07	1,56	1,14	0,42	26,07	-26,6
12	-	-	0,08	1,97	1,48	0,49	28,17	-26,8
13	-	-	0,06	1,65	1,17	0,48	30,38	-27,0
14	-	-	0,06	1,65	1,17	0,41	30,38	-27,1
15	-	-	0,05	1,10	0,69	0,36	26,69	-26,9
16	-	-	0,05	1,33	0,97	0,34	28,39	-26,9
17	-	-	0,12	3,04	2,70	0,31	29,28	-26,6
18	-	-	0,08	1,89	1,58	0,27	29,33	-27,2

Profondeur (cm)	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ $\pm (2\sigma)$	[Os] (ppt)	N_{total} (%)	C_{total} (%)	C_{org} (%)	C_{inorg} (%)	C/N	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
19	2,87±0,02	14	0,05	1,22	0,94	0,37	26,25	-27,0
20	-	-	0,06	1,60	1,22	0,11	30,63	-27,0
21	-	-	0,07	2,12	2,01	1,26	33,16	-26,5
22	-	-	0,14	4,29	3,03	0,12	35,71	-26,6
23	-	-	0,07	2,17	2,05	0,23	33,88	-26,9
24	1,95±0,02	16	0,06	1,39	1,16	0,02	27,24	-27,1
25	-	-	0,11	2,01	1,99	0,00	21,68	-26,7
26	-	-	0,15	2,59	2,65	0,00	20,51	-27,0
27	-	-	0,13	2,43	2,43	0,00	22,67	-26,7
28	-	-	0,12	2,59	2,60	0,00	24,61	-26,8
29	-	-	0,11	2,11	2,12	0,05	23,18	-26,7
30	-	-	0,07	1,22	1,18	0,06	21,81	-26,4
31	2,52±0,01	32	0,12	3,11	3,06	0,00	29,37	-26,5
32	-	-	0,05	0,99	1,03	0,13	21,22	-26,6
33	-	-	0,05	0,88	0,83	0,04	20,82	-26,6
34	-	-	0,04	0,78	0,75	0,09	20,59	-26,7
35	-	-	0,09	1,85	1,76	0,00	24,95	-27,0
36	-	-	0,10	2,11	2,26	0,28	24,03	-26,9
37	-	-	0,11	2,70	2,42	0,13	27,60	-26,9
38	-	-	0,11	2,55	2,42	0,00	26,25	-26,8
39	1,91±0,00	45	0,11	2,33	2,34	0,01	24,96	-26,8
40	-	-	0,11	2,20	2,19	0,01	24,40	-26,9
41	-	-	0,11	2,37	2,36	0,00	24,82	-26,8
42	1,83±0,00	54	0,12	2,54	2,56	0,00	25,57	-26,9

Tableau C.3
Concentrations d'osmium et compositions isotopiques des échantillons
provenant de l'environnement proche de l'usine Grande-Baie
et des différents composés du procédé d'électrolyse

Catégorie d'échantillon	Échantillon	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ $\pm (2\sigma)$	[Os] (ppt)
Sédiment et sol	Ruisseau Dufour (amont)	2,59±0,00	12
	Effluent 1201	2,29±0,01	34
	Effluent 1202	2,44±0,01	850
	Effluent 1203 (amont)	2,41±0,00	28
	Effluent 1203 (aval)	3,28±0,01	25
	Champs #1	2,52±0,00	17
	Champs #2	1,95±0,02	10
	Ruisseau Dufour (aval)	2,06±0,01	13
	Rivière à Mars	1,41±0,01	12
	Lac Nérée	1,93±0,01	75
	Lac Poléon	2,11±0,01	56
Filtres en fibres de verre	Filtre PM _{totales} station 2A	1,75±0,01	207
	Filtre PM _{totales} station 4B	2,06±0,02	422
	Filtre PM _{2,5} CTG (n=3)	2,81±0,01	70 939
		2,85±0,00	53 462
		2,68±0,01	63 115

Catégorie d'échantillon	Échantillon	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ $\pm (2\sigma)$	[Os] (ppt)
Filtres en fibres de verre	Filtre PM _{2,5} CTG	2,86±0,01	44 007
	Filtre PM _{2,5} CTF (n=2)	2,31±0,02	264
		2,77±0,00	433
Processus d'électrolyse	Anode (n=3)	2,04±0,01	201
		2,53±0,01	211
		2,12±0,01	211
	Pâte d'anode 27/04/2010	3,28±0,01	619
	Pâte d'anode 25/05/2010	2,56±0,01	369
	Pâte d'anode 29/06/2010	3,25±0,01	690
	Pâte d'anode 27/07/2010	3,33±0,01	647
	Pâte d'anode 10/08/2010	3,30±0,01	598
	Cathode (n=2)	1,57±0,01	23
		1,31±0,02	38
	Alumine fluorée (CTG)	2,85±0,01	1 221
	Poussière aux événements (électrolyse)	2,61±0,00	6 369
	2,46±0,01	31	

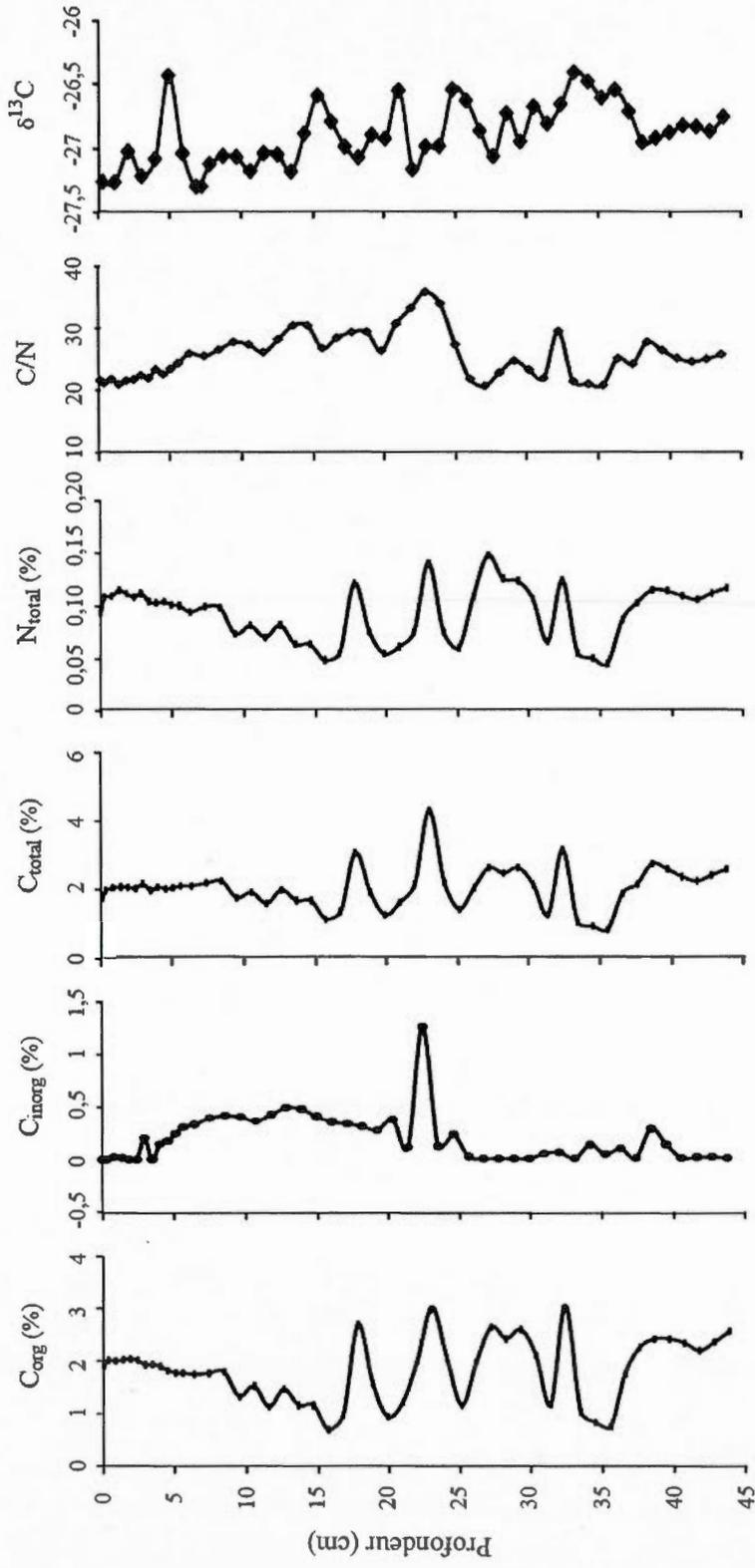


Figure C.4 Contenu en C_{org} , C_{inorg} , C_{total} , N_{total} , rapport C/N et $\delta^{13}C$ de la matière organique, pour la carotte COR1003-04BC prélevée en 2010 dans la Baie des Ha! Ha!

APPENDICE D

VARIABILITÉ DE LA PÂTE D'ANODE BRUTE

Un suivi temporel du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ et de la concentration d'osmium a été mené sur plusieurs échantillons de pâte d'anode brute servant de matière première à la fabrication des anodes. Ces analyses avaient pour but de déterminer la variabilité du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ et de la concentration d'osmium sur une période de 5 mois. Une grande variabilité de ces données aurait pu influencer sur le rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ et la concentration d'osmium des anodes qui étaient l'élément clé de notre étude. Nous avons constaté que la variabilité était très faible (fig. D.1), un seul point se détache des autres, possiblement dû à la variation naturelle d'une source différente de matière première.

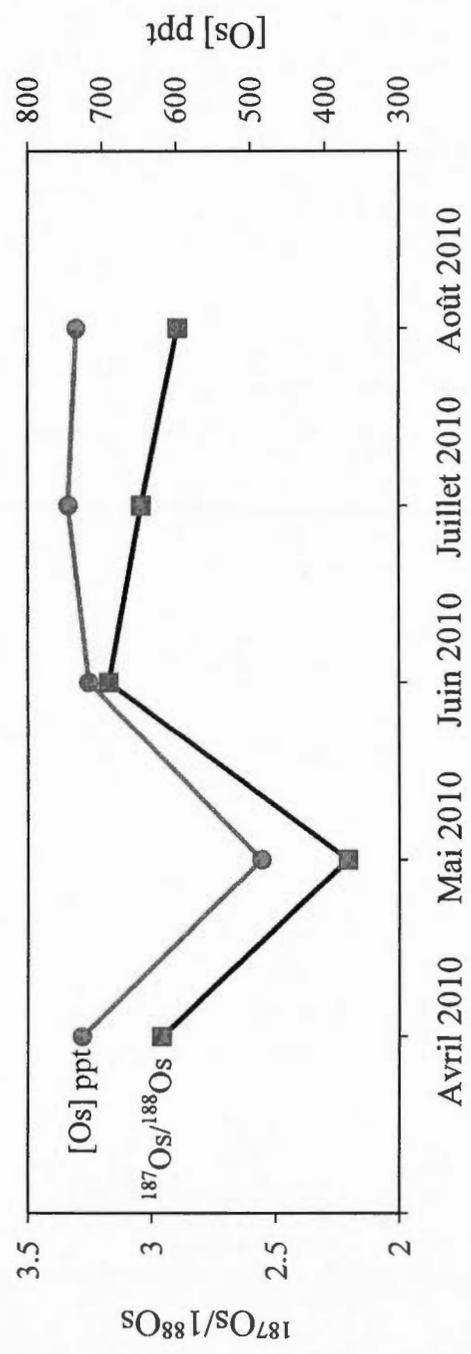


Figure D.1 Suivi temporel du rapport isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ et de la concentration d'osmium de la pâte d'anode brute utilisée pour la conception des anodes à l'usine Grande-Baie.

APPENDICE E

COMPARAISON DES DONNÉES D'OSMIUM

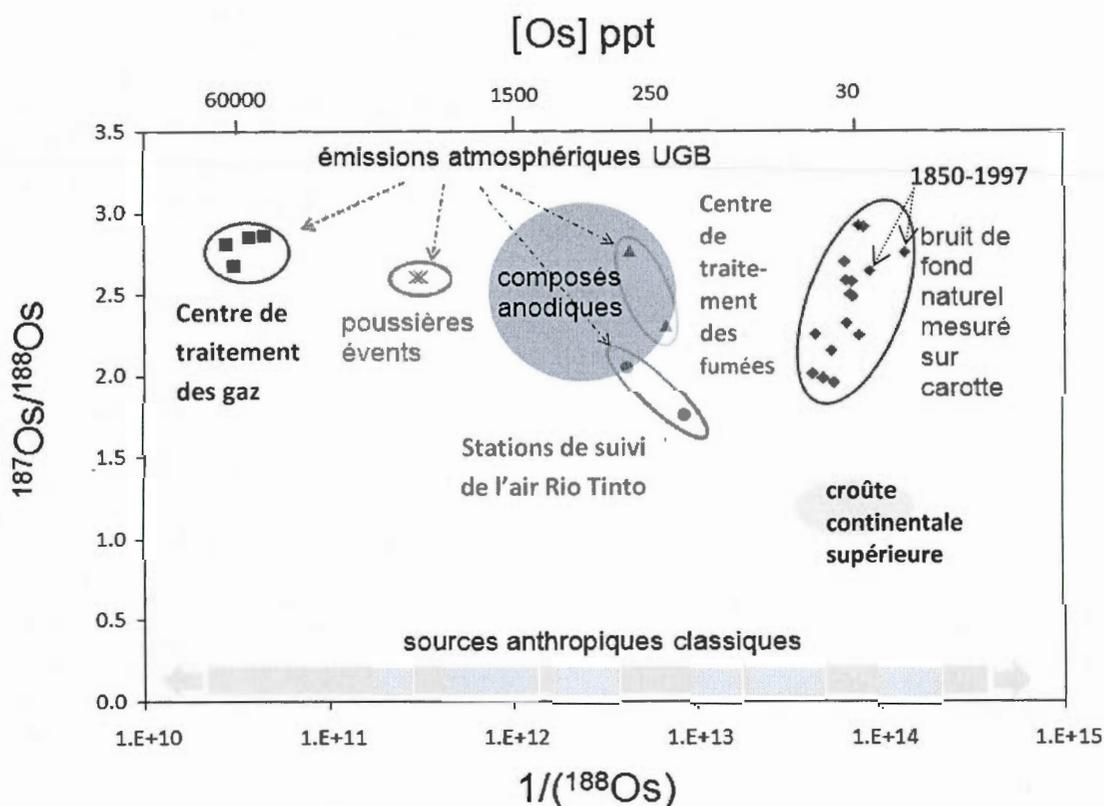


Figure E.1 Comparaison du rapport isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ et des concentrations d'osmium des différentes émissions atmosphériques d'osmium particulaire de l'usine Grande-Baie, des bruits de fond naturel et anthropique mesurés sur la carotte WB97-01-17PC09, de la croûte continentale supérieure (Peucker-Ehrenbrink et Jahn, 2001) et des sources anthropiques classiques d'osmium (Peucker-Ehrenbrink et Ravizza, 2000).

APPENDICE F

DISTRIBUTION DES VENTS POUR L'USINE GRANDE-BAIE

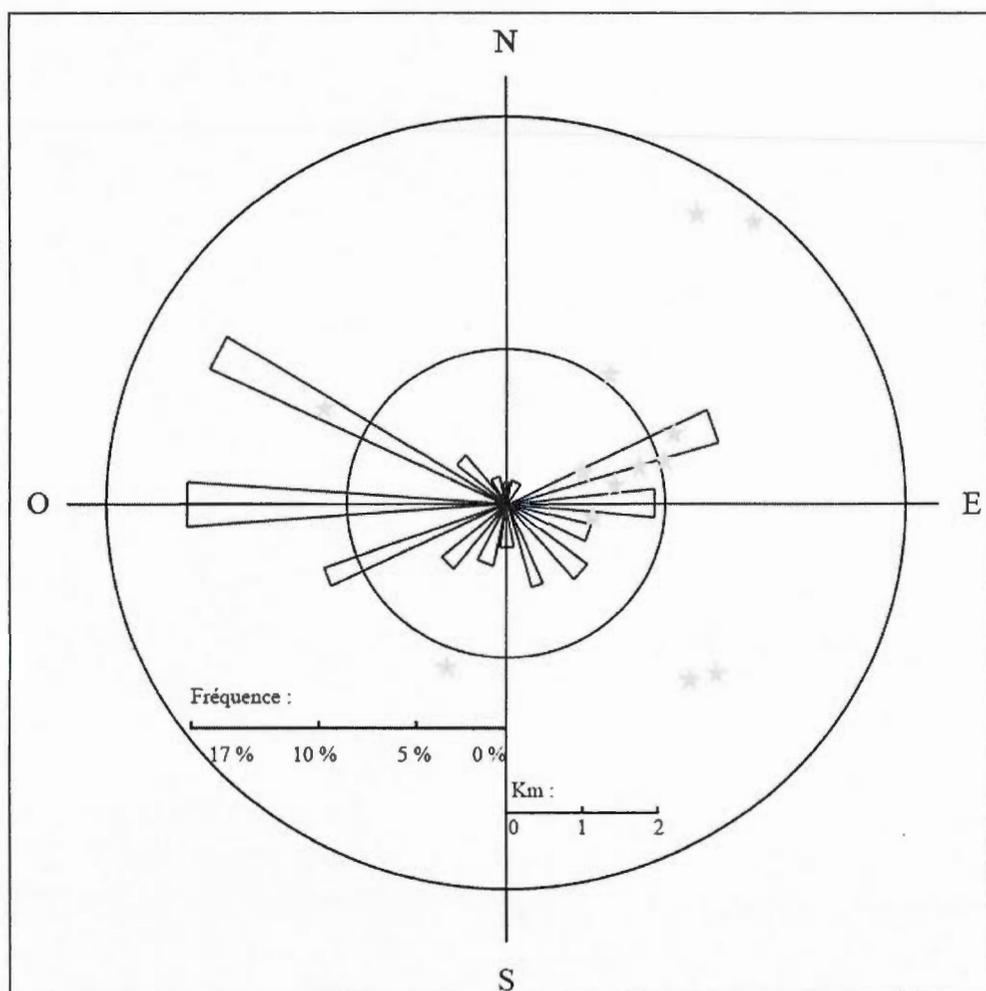


Figure F.1 Diagramme radial de distribution des vents pour l'usine Grande-Baie et emplacements des échantillons prélevés dans l'environnement de l'usine. Modifié du Rapport d'audit environnemental de l'échantillonnage en milieu urbain de l'usine Grande-Baie RTA, réalisé par (GENIVAR, 2008).

APPENDICE G

SCHÉMAS SIMPLIFIÉS DU CTF ET DU CTG DE L'USINE GRANDE-BAIE

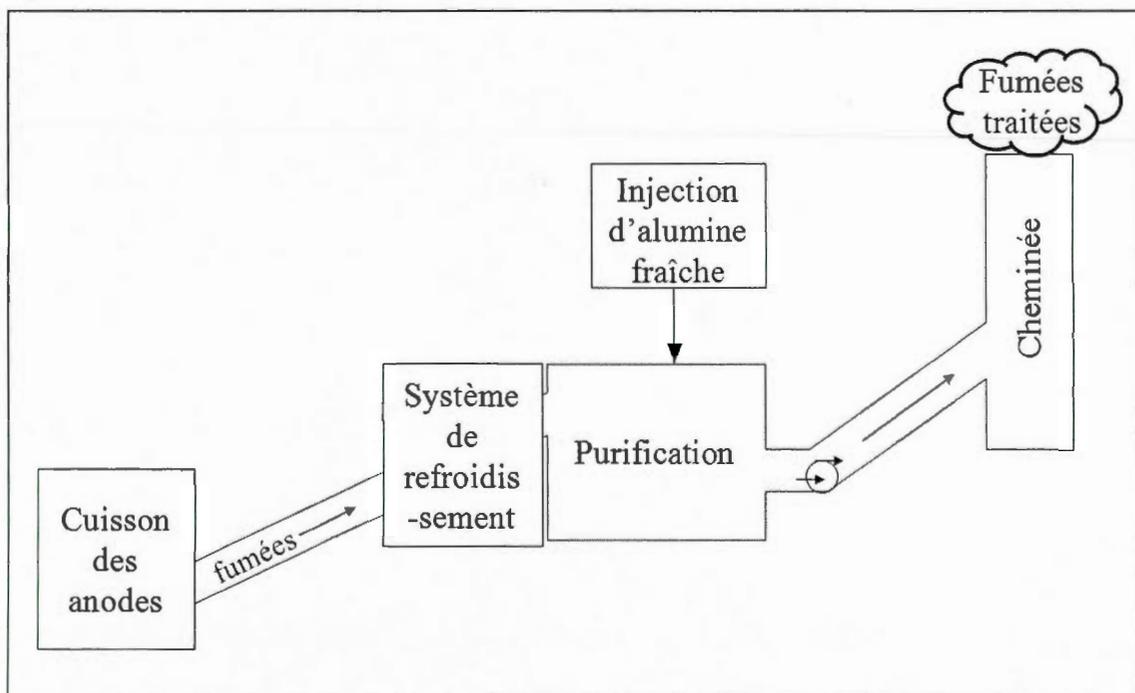


Figure G.1 Centre de traitement des fumées de l'usine Grande-Baie.

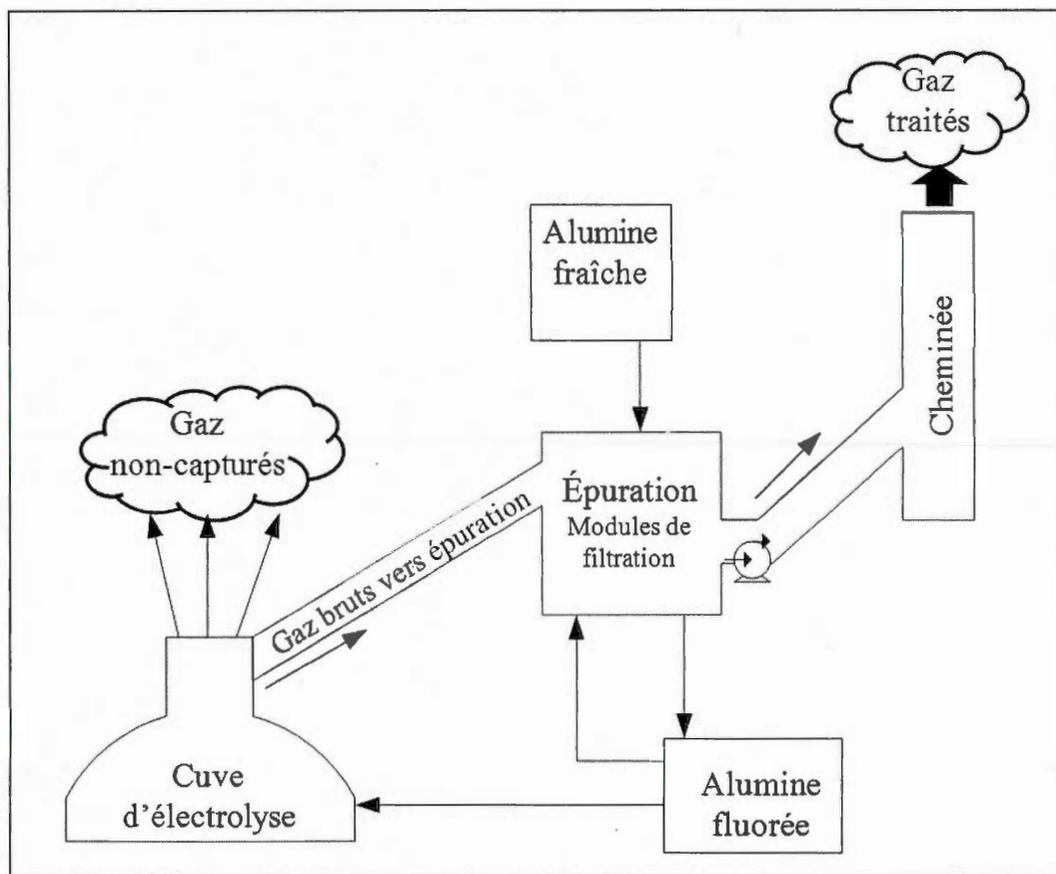


Figure G.2 Centre de traitement des gaz de l'usine Grande-Baie.

APPENDICE E

PROPRIÉTÉ PHYSICO-CHIMIQUES DES COMPOSÉS OsF₄, OsF₅ et OsF₆

Tableau E.1
Température de fusion et d'ébullition des espèces d'OsF_x. Tiré de
Handbook of Chemistry and Physics (Haynes, 2011)

Composé	Température de fusion (C°)	Température d'ébullition (C°)
OsF ₄	230	-
OsF ₅	70	233
OsF ₆	33,4	47,5

BIBLIOGRAPHIE GÉNÉRALE

- Bindler, R. 2011. «Contaminated lead environments of man: Reviewing the lead isotopic evidence in sediments, peat, and soils for the temporal and spatial patterns of atmospheric lead pollution in Sweden». *Environmental Geochemistry and Health*, vol. 33, no 4, p. 311-329.
- Birck, J. L., M. Roy Barman et F. Capmas. 1997. «Re-Os isotopic measurements at the femtomole level in natural samples». *Geostandards Newsletter*, vol. 21, no 1, p. 19-27. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-33745140487&partnerID=40&md5=12d2c450b1474f2f00970b2a66b27baa>>.
- Boullemant, Amiel. 2011. «PM2.5 emissions from aluminum smelters: coefficients and environmental impact». *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 61, no 3, p. 311-318. En ligne. <<http://openurl.quebec.ca:9003/uqam?sid=google&auinit=A&aulast=Boullemant&atitle=PM2.%205%20emissions%20from%20aluminum%20smelters%3A%20coefficients%20and%20environmental%20impact.&id=pmid%3A21416758>>.
- Chen, C., P. N. Sedwick et M. Sharma. 2009. «Anthropogenic osmium in rain and snow reveals global-scale atmospheric contamination». *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 106, no 19, p. 7724-7728. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-66049151309&partnerID=40&md5=9c712c65646057f2ca9425579e7a0ac0>>.
- Creaser, R. A., D. A. Papanastassiou et G. J. Wasserburg. 1991. «Negative thermal ion mass spectrometry of osmium, rhenium and iridium». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 55, no 1, p. 397-401. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0001959862&partnerID=40&md5=4910b693169c7ab6bd89b20fe0acf011>>.
- Divan Junior, Armando Molina, Marco Antonio Oliva et Fernando Alves Ferreira. 2008. «Dispersal pattern of airborne emissions from an aluminium smelter in Ouro Preto, Brazil, as expressed by foliar fluoride accumulation in eight plant species». *Ecological Indicators*, vol. 8, no 5, p. 454-461. En ligne. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6W87-4P3022G-1/2/81b1decafd3ac77874d1ca64f758280f>>.
- Esser, B. K., et K. K. Turekian. 1993. «Anthropogenic osmium in coastal deposits». *Environmental Science and Technology*, vol. 27, no 13, p. 2719-2724. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0027788144&partnerID=40&md5=76c2552b9bfe2e472fa6346aa66797c5>>.

- Grjotheim, K. 1985(Trondheim, Norw). T. A. Engh, S. Lyng et H. A. Oye Aluminium-Verlag GmbH, 19-34 p. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0022248552&partnerID=40&md5=232b6627287c5b971dbccbf63d5a3dc5>>.
- Grjotheim, K., et K. Matiasovsky. 1983. «IMPURITIES IN THE ALUMINIUM ELECTROLYTE». *Aluminium (English Edition)*, vol. 59, no 9, p. e298-e304. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0020817270&partnerID=40&md5=f50612040ac0908baa2f9009a0519345>>.
- Haynes, W.M. (2011). Handbook of Chemistry and Physics. Handbook of Chemistry and Physics. 91: 4-79 p
- Hocq, M. et Dubé, C. (1994). Géologie du Québec. Les publications du Québec. 154 p.
- Levasseur, S., V. Rachold, J. L. Birck et C. J. Allègre. 2000. «Osmium behavior in estuaries: The Lena River example». *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 177, no 3-4, p. 227-235. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0034083618&partnerID=40&md5=1813f81a47b990980b60f80fbf78e846>>.
- Ludwig, K. R. 1991. ISOPLOT [microform] : a plotting and regression program for radiogenic-isotope data. Version 2.53 / by Kenneth R. Ludwig. Coll. «U.S. Geological Survey open-file report ; 91-445», no Accessed from <http://nla.gov.au/nla.cat-vn4045616>. Denver, Colo. :: *U.S. Geological Survey : Books and Open-File Reports Section [distributor] p.*
- Meisel, T., N. Fellner et J. Moser. 2003. «A simple procedure for the determination of platinum group elements and rhenium (Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir and Pt) using ID-ICP-MS with an inexpensive on-line matrix separation in geological and environmental materials». *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 18, no 7, p. 720-726. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0042349247&partnerID=40&md5=477e9d44efc4c2c6f52b7fda28453eba>>.
- Meisel, T., L. Reisberg, J. Moser, J. Carignan, F. Melcher et G. Brügmann. 2003. «Re-Os systematics of UB-N, a serpentized peridotite reference material». *Chemical Geology*, vol. 201, no 1-2, p. 161-179. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0142009565&partnerID=40&md5=47b661d315fa1429ec6955841bb862d1>>.
- Naldrett, S. N., et W. F. Libby. 1948. «Natural radioactivity of rhenium». *Physical Review*, vol. 73, no 5, p. 487-493. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0007033914&partnerID=40&md5=62727a823bdf9b0942140559d7fb50bc>>.
- Nier, A. O. 1937. «The isotopic constitution of osmium [2]». *Physical Review*, vol. 52, no 8, p. 885. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-36149025636&partnerID=40&md5=fcd2ba799b0d30e33f46e72c84599f1e>>.

- Paul, M., L. Reisberg et N. Vigier. 2009. «A new method for analysis of osmium isotopes and concentrations in surface and subsurface water samples». *Chemical Geology*, vol. 258, no 3-4, p. 136-144. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-58149267859&partnerID=40&md5=36e10c522c1ca223f9e3cd22078bec61>>.
- Peucker-Ehrenbrink, B., et G. Ravizza. 2000. «The marine osmium isotope record». *Terra Nova*, vol. 12, no 5, p. 205-219. En ligne. <<http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-3121.2000.00295.x>>.
- Peucker-Ehrenbrink, Bernhard, et Bor-ming Jahn. 2001. «Rhenium-osmium isotope systematics and platinum group element concentrations: Loess and the upper continental crust». *Geochem. Geophys. Geosyst.*, vol. 2, no 10. En ligne. <<http://dx.doi.org/10.1029/2001GC000172>>.
- Poirier, André. 2001. «Géochimie Re-Os des roches alcalines du bouclier indien». Thèse (M. en sciences de la terre)--Université du Québec à Montréal, 2001.
- Poirier, A., et C. Gariépy. 2005. «Isotopic signature and impact of car catalysts on the anthropogenic osmium budget». *Environmental Science and Technology*, vol. 39, no 12, p. 4431-4434. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-20744455508&partnerID=40&md5=005a271121c5e0a31c2e67d076f841d0>>.
- Rauch, S., H. F. Hemond et B. Peucker-Ehrenbrink. 2004. «Recent Changes in Platinum Group Element Concentrations and Osmium Isotopic Composition in Sediments from an Urban Lake». *Environmental Science and Technology*, vol. 38, no 2, p. 396-402. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0346374594&partnerID=40&md5=5236feecb162804b92cedd936e426664>>.
- Ravizza, G. E., et M. H. Bothner. 1996. «Osmium isotopes and silver as tracers of anthropogenic metals in sediments from Massachusetts and Cape Cod bays». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 60, no 15, p. 2753-2763. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0029853089&partnerID=40&md5=14c0e5e15288adb65dc59a66bfd1f02>>.
- RioTintoAlcan. 2011. En ligne. <<http://www.riotintoalcan.com/FRA/ourproducts/1553.asp>>.
- Rodushkin, I., E. Engström, D. Sörlin, C. Pontér et D. C. Baxter. 2007. «Osmium in environmental samples from Northeast Sweden. Part II. Identification of anthropogenic sources». *Science of the Total Environment*, vol. 386, no 1-3, p. 159-168. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-34548495341&partnerID=40&md5=36cdab11551ba0de59aa6f069add177a>>.
- Roy-Barman, M., et C. J. Allègre. 1994. « $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ ratios of mid-ocean ridge basalts and abyssal peridotites». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 58, no 22, p. 5043-5054. En

- ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0028563441&partnerID=40&md5=56a7283b6c3ce518bbbc39a65709e983>>.
- Selby, David, Robert A. Creaser, Keith Dewing et Martin Fowler. 2005. «Evaluation of bitumen as a 187Re–187Os geochronometer for hydrocarbon maturation and migration: A test case from the Polaris MVT deposit, Canada». *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 235, no 1-2, p. 1-15. En ligne. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X05001202>>.
- Selby, D., R. A. Creaser et M. G. Fowler. 2007. «Re-Os elemental and isotopic systematics in crude oils». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 71, no 2, p. 378-386. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-33845606766&partnerID=40&md5=83ef0e820bc47fe2ff28e5d7c933c92e>>.
- Shen, J. J., D. A. Papanastassiou et G. J. Wasserburg. 1996. «Precise Re-Os determinations and systematics of iron meteorites». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 60, no 15, p. 2887-2900. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0030499419&partnerID=40&md5=4a0623b8cb3e2f3be6245ce945158b0d>>.
- Smoliar, M. I., R. J. Walker et J. W. Morgan. 1996. «Re-Os ages of group IIA, IIIA, IVA, and IVB iron meteorites». *Science*, vol. 271, no 5252, p. 1099-1102.
- St-Onge, G., et C. Hillaire-Marcel. 2001. «Isotopic constraints of sedimentary inputs and organic carbon burial rates in the Saguenay Fjord, Quebec». *Marine Geology*, vol. 176, no 1-4, p. 1-22.
- Tollo, R. P., L. Corriveau, J. McLelland et M. J. Bartholomew. 2004. «Proterozoic tectonic evolution of the Grenville Orogen in North America». *GSA Today*, vol. 14, no 6, p. 33. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-3242805934&partnerID=40&md5=7245d25026f2c2771c646c07a8da59e5>>.
- Turekian, Karl K., Mukul Sharma et Gwyneth Williams Gordon. 2007. «The behavior of natural and anthropogenic osmium in the Hudson River-Long Island Sound estuarine system». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 71, no 17, p. 4135-4140. En ligne. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703707002761>>.
- Völkening, J., T. Walczyk et K. G. Heumann. 1991. «Osmium isotope ratio determinations by negative thermal ionization mass spectrometry». *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, vol. 105, no 2, p. 147-159. En ligne. <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-44949272374&partnerID=40&md5=e5971a5e6f11932f9f9c55894e526dbf>>.

Wang, Huizhi, Dennis Y. C. Leung et Michael K. H. Leung. 2012. «Energy analysis of hydrogen and electricity production from aluminum-based processes». *Applied Energy*, vol. 90, no 1, p. 100-105. En ligne.

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261911001176>>.

Williams, Gwyneth, Franco Marcantonio et Karl K. Turekian. 1997. «The behavior of natural and anthropogenic osmium in Long Island Sound, an urban estuary in the eastern U.S». *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 148, no 1-2, p. 341-347. En ligne.

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V61-3SWJNSY-V/2/a5cbc5dd7f1ae00397470f6d93307195>>