



HAL
open science

**Métrologie de la fraction fine de l'aérosol métallurgique :
apport des techniques micro-analytiques
(microspectrométrie X et spectroscopie de perte
d'énergie des électrons**

Hélène Marris

► **To cite this version:**

Hélène Marris. Métrologie de la fraction fine de l'aérosol métallurgique : apport des techniques micro-analytiques (microspectrométrie X et spectroscopie de perte d'énergie des électrons. Autre. Université du Littoral Côte d'Opale, 2012. Français. NNT : 2012DUNK0322 . tel-00871711

HAL Id: tel-00871711

<https://theses.hal.science/tel-00871711>

Submitted on 10 Oct 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

École doctorale n° 104: Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

THESE

EN VUE DE L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR DELIVRE PAR

l'Université du Littoral Côte d'Opale

Discipline : Optique et lasers, physico-chimie, atmosphère

UNITE DE RECHERCHE : LABORATOIRE DE PHYSICO-CHIMIE DE L'ATMOSPHERE (EA 4493)

METROLOGIE DE LA FRACTION FINE DE L'AEROSOL METALLURGIQUE :
APPORT DES TECHNIQUES MICRO-ANALYTIQUES
(MICROSPECTROMETRIE X ET
SPECTROSCOPIE DE PERTE D'ENERGIE DES ELECTRONS)

Présentée par : **MARRIS HELENE**

Soutenue le 19 octobre 2012

Composition du jury :

Rapporteurs :

Réto Gieré, Professeur à l' « Institut für Geowissenschaften Mineralogie », Freiburg (Allemagne)

Yves Noack, Directeur de Recherches au CEREGE / UMR 7330, Aix en Provence

Examineurs :

Nadine Locoge, Professeur au DCE, Ecole des Mines de Douai

Paul Raterron, Directeur de Recherches à l'UMET / UMR 8207, Lille

Invités :

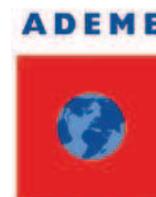
François Blond, Ingénieur HSE, Vale Manganèse France, Grande-Synthe

Emmanuel Fiani, Ingénieur ADEME, Angers

Directeurs de thèse :

Pascal Flament, Maître de Conférences (HDR) au LPCA / EA 4493, ULCO, Dunkerque

Karine Deboudt, Maître de Conférences (HDR) au LPCA / EA 4493, ULCO, Dunkerque



*« Lorsque l'homme aura coupé le dernier arbre,
Pollué la dernière goutte d'eau,
Tué le dernier animal et pêché le dernier poisson,
Alors il se rendra compte que l'argent n'est pas comestible. »*

Proverbe Indien Mohawk

REMERCIEMENTS

Arrivant au terme de ce travail, je souhaite exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui, d'une manière ou d'une autre, ont contribué à l'élaboration de ce travail et m'ont apporté leur soutien.

Tout d'abord, je remercie M. Hervé Delbarre, directeur du Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA) à Dunkerque, pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire et pour avoir participé au développement de la partie « dynamique atmosphérique » de ce sujet.

Je remercie aussi vivement les deux rapporteurs, M. Réto Gieré, professeur à l'Institut de Minéralogie et de Géosciences de l'Université de Freiburg (Allemagne) et M. Yves Noack, directeur de Recherches au CEREGE (Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement) de l'Université Aix-Marseille, pour s'être intéressés à ce travail de thèse et d'y avoir porté une attention particulière.

Je tiens également à remercier les deux examinateurs de ce sujet, M^{me} Nadine Locoge, professeur au département de Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai et Mr Paul Raterron, directeur de Recherches au CNRS (UMET : Unité de Matériaux et Transformations) de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Je les remercie d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Merci également à l'ADEME (Agence de l'Environnement et Maîtrise de l'Energie), en particulier Emmanuel Fiani, pour m'avoir suivie pendant ces trois années. Merci à la Région Nord-Pas de Calais et plus particulièrement à l'IRENI (Institut de Recherche en Environnement Industriel). Je remercie ces deux organismes d'avoir reconnu l'importance de cette étude et de s'être engagés à soutenir financièrement ce projet.

J'exprime également mes sincères remerciements à l'industriel Vale Manganèse France (VMF) pour leur collaboration et plus particulièrement M. François Blond, ingénieur HSE, pour sa disponibilité et les facilités qu'il nous a apporté pour la compréhension du fonctionnement de cette usine. Je le remercie de nous avoir fourni les échantillons nécessaires à l'étude et permis l'accès aux installations pour la réalisation de mesures et de prélèvements. Je me réjouis des efforts engagés par VMF pour favoriser les échanges entre la recherche et l'industrie.

Remerciements

Je remercie aussi le Centre Commun de Mesures à Dunkerque et le Centre Commun de Microscopie de Lille pour avoir pu utiliser respectivement l'ICP-MS et le microscope électronique en transmission (Tecnai) au cours de cette étude.

Je remercie chaleureusement Karine Deboudt et Pascal Flament, qui ont encadré ce travail de thèse. Je les remercie de m'avoir offert un sujet aussi intéressant, de m'avoir fait confiance et de m'avoir laissé toute la liberté d'agir et d'orienter cette étude. Je les remercie grandement pour leur disponibilité et leur aide aussi bien scientifique que technique qui a contribué au déroulement de ce travail dans une atmosphère sereine. Un grand merci pour toutes les opportunités offertes tout au long de ces trois années !

Mes remerciements vont également à tous les membres du LPCA (permanents et stagiaires). Je les remercie pour leur accueil et leur intégration au sein du laboratoire, pour l'aide ponctuelle qu'ils ont pu m'apporter et les moments de détente et de camaraderie qui ont contribué à la réalisation de ce travail dans la bonne humeur. Je remercie plus particulièrement Patrick Augustin et Marc Fourmentin pour leur collaboration en s'intéressant plus spécifiquement à l'aspect dynamique atmosphérique et données météorologiques de cette étude. Je remercie le premier pour sa disponibilité et ses nombreuses explications qui m'ont permis d'appréhender au mieux cet aspect du travail et le second pour son aide en informatique et pour la réalisation de graphiques. Un grand merci également à Ari Setyan pour son aide indispensable dans le cadre de la campagne estivale 2012. Je remercie aussi Lucie Courcot pour ses nombreux conseils, notamment en imagerie, avec le MEB et le temps qu'elle m'a consacré lors des semaines passées à Wimereux. J'adresse une pensée particulière à Andy Cassez pour les trajets Lille-Wimereux et son aide précieuse pour comprendre et maîtriser le SMPS. Je remercie aussi Francis Leveugle pour son aide matérielle et technique et Julien Ratynski pour tous les aspects administratifs de ce travail. Un grand merci également à mes collègues de bureau qui se sont succédés au cours de ces trois années... avec une pensée particulière pour Ophélie, Rémi, Sophie, Capucine, Trang, Christophe, Yang et Rabbih. Ces trois années n'auraient pas été aussi agréable sans vous, et je reste nostalgique de ces moments passés en votre compagnie.

Je remercie aussi tous ceux que je n'ai pas cités mais sans qui cette thèse ne serait pas ce qu'elle est : aussi bien par les discussions que j'ai eu la chance d'avoir avec eux, leurs suggestions ou leurs contributions.

Je remercie sincèrement ma famille, en particulier mes parents, pour m'avoir toujours encouragée et soutenue pendant toute la durée de mes études. Je remercie mes amis pour leurs encouragements permanents et leur écoute. Enfin, Alexandre, je te remercie vivement pour ton soutien et ton appui tout au long de ces trois années.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	23
CHAPITRE 1	27
GENERALITES SUR LES AEROSOLS ATMOSPHERIQUES	
I. Définition et origine des aérosols	28
II. Impact des aérosols atmosphériques	31
II.1 Impact sanitaire	31
II.2 Impact climatique	33
II.3 Impact biogéochimique	35
III. Distribution granulométrique de l'aérosol troposphérique	36
IV. Composition chimique des aérosols atmosphériques	37
IV.1 Composition élémentaire	37
IV.2 Influence du type d'émission et des conditions météorologiques sur la composition chimique des particules	38
IV.3 Composition élémentaire des particules par classe de taille	40
IV.4 Spéciation des éléments chimiques	41
V. Cycle de vie et évolutions physico-chimiques des aérosols atmosphériques	43
V.1 Cycle de vie	43
V.2 Evolutions physico-chimiques des particules	45
V.2.1 Processus de formation des aérosols secondaires	45
V.2.1.a La nucléation homogène	46
V.2.1.b La nucléation hétérogène	48
V.2.1.c Exemples : Formation des sulfates et des nitrates	50
V.2.2 Croissance des particules par évolutions physico-chimiques	53
V.2.2.a La coagulation	53
V.2.2.b La condensation	54
V.2.3 Etude de cas dans l'environnement	55

VI. Transport et dispersion des aérosols atmosphériques	57
VI.1 Structure de la couche limite atmosphérique	57
VI.2 Capacité de mélange de la CLA	58
VI.3 Brise de mer : phénomène météorologique local	60
VII. Mise en perspective : Les particules fines d'origine métallurgique	61
VIII. Conclusion	63
CHAPITRE 2	65
SITE D'ETUDE, CAMPAGNES D'ECHANTILLONNAGES ET CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES PARTICULES	
I. Site d'étude	66
I.1 Le littoral dunkerquois	66
I.1.1 Dunkerque : une zone d'étude urbano-industrielle	66
I.1.2 Météorologie	67
I.1.3 Qualité de l'air sur le littoral dunkerquois	67
I.2 Vale Manganèse France (VMF)	69
I.2.1 Présentation du groupe industriel	69
I.2.2 Procédé industriel et principales sources d'émission	70
I.2.2.a L'agglomération	71
I.2.2.b La réduction de l'aggloméré de manganèse	72
I.2.2.c Le concassage et le criblage du produit fini	73
I.2.2.d Bilan des émissions canalisées	73
I.2.2.e Bilan des émissions diffuses	74
II. Campagnes d'échantillonnages	74
II.1 Campagne estivale 2010	75
II.1.1 Stratégie de mesures	75
II.1.2 Description de la campagne estivale de 2010	76
II.2 Campagne estivale 2012	78
II.2.1 Stratégie de mesures	78
II.2.2 Description de la campagne estivale 2012	79
III. Description de l'évolution spatio-temporelle des panaches de fumées industrielles	80
III.1 Détection de la dispersion des panaches par mesures LIDAR	80
III.2 Principe de fonctionnement du LIDAR	82
III.3 Stratégie et caractéristiques des mesures LIDAR	83
III.4 Principe de fonctionnement du SODAR	84

IV. Caractérisation physique des particules : distribution granulométrique des aérosols collectés	85
IV.1 Le compteur optique de particules	86
IV.2 L'analyseur de mobilité différentielle couplé à un compteur de noyaux de condensation (SMPS)	87
IV.2.1 Définition : La mobilité électrique	87
IV.2.2 L'analyseur de mobilité différentielle	89
IV.2.3 Le compteur de noyaux de condensation	90
V. Caractérisation chimique des particules	91
V.1 Techniques de prélèvements des aérosols atmosphériques	91
V.1.1 Définition : le diamètre aérodynamique	91
V.1.2 Le prélèvement par impaction en cascade	92
V.2 Analyses globales des particules	93
V.2.1 Analyse des ions hydrosolubles	94
V.2.1.a Protocole d'extraction	94
V.2.1.b L'analyse par chromatographie ionique	94
V.2.1.c Optimisation de la méthode d'analyse par chromatographie ionique	96
V.2.1.d Validation de la méthodologie analytique	99
V.2.2 Analyse des éléments inorganiques totaux	100
V.2.2.a Minéralisation des particules	100
V.2.2.b Spectrométrie d'absorption atomique (GFAAS)	101
V.2.2.c Spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS)	104
V.2.2.d Validation de la méthodologie analytique	106
V.2.3 Optimisation de la découpe des membranes en polycarbonate	107
V.3 Apport des techniques micro-analytiques	109
V.3.1 Intérêt de l'analyse individuelle de particules	109
V.3.2 Microspectrométrie d'émission X à dispersion d'énergie (MEB-EDS)	110
V.3.2.a Principe	110
V.3.2.b Conditions opératoires	111
V.3.2.c Quantification élémentaire	112
V.3.3 Microscopie électronique à transmission associée à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (TEM-EELS)	115
V.3.3.a Principe	115
V.3.3.b Conditions opératoires	118
V.3.3.c Détermination du degré d'oxydation des éléments métalliques	119

CHAPITRE 3	123
EVOLUTION SPATIO-TEMPORELLE D'UN PANACHE D'EMISSIONS INDUSTRIELLES	
I. Variabilité temporelle des émissions	124
I.1 Abondance et distribution en taille des aérosols industriels	124
I.2 Evolution temporelle de l'abondance et de la distribution en taille des particules	126
I.2.1 Description générale	126
I.2.2 Origine des éruptions de nanoparticules	130
I.2.3 Incidence des conditions météorologiques et d'un phénomène de brise de mer	135
I.2.4 Conclusion	138
II. Suivi spatial des panaches d'émissions de VMF	139
II.1 Détermination des conditions météorologiques propices au suivi	140
II.2 Stratégie de mesures de la campagne 2010	144
II.2.1 Détermination de la position du site de prélèvement « Aval 1 »	144
II.2.2 Détermination de la position du site de prélèvement « Aval 2 »	146
II.3 Distribution granulométrique des particules en champ proche	148
CHAPITRE 4	155
CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES PARTICULES FINES D'ORIGINE METALLURGIQUE	
I. Caractérisation des particules à la source	156
I.1 Particules retenues par les systèmes de dépoussiérage industriel	156
I.1.1 Composition chimique globale	157
I.1.2 Composition chimique à l'échelle de la particule	158
I.2 Particules collectées en aval des systèmes de dépoussiérage industriel	161
I.2.1 Composition chimique globale	161
I.2.2 Composition chimique à l'échelle de la particule	163
I.2.2.a Distribution granulométrique déterminée par MEB-EDS	163
I.2.2.b Composition chimique et état de mélange des particules collectées	165
I.2.2.c Caractérisation des particules riches en métaux	167
I.2.2.d Caractérisation chimique des particules contenant des métaux	170
II. Caractérisation des particules émises en champ proche	172
II.1 Caractérisation des masses d'air constituant le bruit de fond environnant	172
II.2 Composition chimique du panache industriel	175
II.2.1 Composition chimique globale	175

II.2.2	Composition chimique à l'échelle de la particule	177
II.2.2.a	Distribution granulométrique déterminée par MEB-EDS	177
II.2.2.b	Composition chimique et état de mélange des particules collectées	178
II.2.2.c	Caractérisation des particules riches en métaux	183
II.2.2.d	Caractérisation chimique des particules contenant des métaux	186
CHAPITRE 5		191
DEGRE D'OXYDATION ET DISTRIBUTION DU FER ET DU MANGANESE AU SEIN DES PARTICULES FINES D'ORIGINE METALLURGIQUE		
I.	Spéciation des éléments métalliques par TEM-EELS : une méthode innovante	193
I.1	Acquisition de spectres de référence	193
I.2	Détermination du degré d'oxydation du Fe	194
I.2.1	Méthode d'ajustement développée par Garvie et Buseck	194
I.2.2	Méthode du rapport d'intensité des raies L_3/L_2 du fer	196
I.2.3	Choix de la méthode utilisée	198
I.3	Détermination du degré d'oxydation du Mn	199
I.3.1	Choix de la méthode utilisée	199
I.3.2	La méthode du rapport d'intensité des raies L_3/L_2	201
I.4	Evolution du degré d'oxydation des métaux sous le faisceau électronique	202
II.	Caractérisation des particules à la source	205
II.1	Distribution du fer et du manganèse au sein des particules	206
II.2	Spéciation du fer et du manganèse à différentes étapes du procédé industriel	210
III.	Caractérisation des particules contenant du fer et du manganèse dans l'environnement	214
III.1	Distribution des métaux au sein des particules atmosphériques	214
III.2	Spéciation des éléments métalliques	218
IV.	Conclusion	222
CONCLUSION		225
REFERENCES		231
COMMUNICATIONS		245
ANNEXE : DONNEES ANALYTIQUES, dosage des métaux par ICP-MS		247

TABLE DES FIGURES

Figure 1 : Terminologie de classification des particules atmosphériques en fonction de leur taille (Schneider and Voigt, 2011)	28
Figure 2 : Emissions atmosphériques par secteur d'activités en France métropolitaine pour les PM _{2,5} en kt de 1990 à 2009 (CITEPA, 2011)	30
Figure 3 : Estimation de la diminution (en mois) de l'espérance de vie attribuée à la fraction fine de l'aérosol anthropique en Europe (considérant les émissions de l'an 2000 et les données météorologiques de 1997) - Résultats de l'étude menée dans le cadre du programme CAFE (Clean Air For Europe)	32
Figure 4 : Action d'un aérosol sur une onde lumineuse (Renoux and Boulaud, 1998)	33
Figure 5 : Forçage radiatif, calculé entre 1750 et 2005, de plusieurs composés d'origine naturelle et anthropique (Forster et al., 2007)	34
Figure 6 : Distribution granulométrique de l'aérosol troposphérique (Kittelson, 1998)	37
Figure 7 : Composition chimique des particules fines en fonction du type de source dans une région industrialisée du nord de l'Espagne (Viana et al., 2006)	39
Figure 8 : Composition chimique globale des aérosols en fonction de leur taille sur un site péri-urbain à proximité de Marseille en juillet 2001 (Cachier et al., 2005)	42
Figure 9 : Abondance relative des particules métalliques dans deux échantillons issus de la zone industrielle urbaine de Dunkerque (Choël et al., 2010)	43
Figure 10 : Schéma du cycle de vie d'un aérosol atmosphérique	44
Figure 11 : Transformations physico-chimiques subies par l'aérosol lors de son transport atmosphérique (Whitby and McMurry, 1997)	45
Figure 12 : Variation d'enthalpie libre nécessaire à la formation d'un aérosol de rayon r par nucléation homogène, pour une vapeur sursaturée $S > 1$ (Curtius, 2006)	47
Figure 13 : Energies supplémentaires mises en jeu lors de la formation d'une gouttelette sur une surface solide (Quere, 2003)	49
Figure 14 : Evolution de la concentration en H ₂ SO ₄ et en nanoparticules (2,7-4nm) au cours d'un épisode de nucléation à Idaho Hill, Colorado le 21 septembre 1993 (Kulmala et al., 2004b)	50
Figure 15 : Evolution schématique de la couche limite atmosphérique (Stull, 1988)	58
Figure 16 : Schéma représentatif d'une structure idéale de brise de mer (Stull, 1988)	61
Figure 17 : Rejets industriels de poussières en tonnes par an sur le littoral dunkerquois (DREAL, 2009)	66

Figure 18 : Rose des vents sur le littoral dunkerquois de janvier 2009 à juin 2012 (station météorologique locale)	67
Figure 19 : Evolution des émissions de poussières diffuses et canalisées (tonnes/an) sur la zone de compétence du SPPPI (Secrétariat Permanent de la Prévention des Pollutions Industrielles) Côte d'Opale Flandres entre 1991 et 2006 (DREAL, 2009)	68
Figure 20 : Localisation géographique de la société VMF sur le littoral dunkerquois	69
Figure 21 : Schéma du procédé de fabrication de l'alliage de ferromanganèse chez VMF et principales sources d'émission associées (F. Blond, Communication personnelle)	70
Figure 22 : Photographie de l'usine VMF avec repérage des ateliers et des principales cheminées	73
Figure 23 : Carte de la zone d'étude et Positionnement des stations de mesures pour la campagne estivale 2010	75
Figure 24 : Carte de la zone d'étude et Positionnement des stations de mesures pour la campagne estivale 2012	79
Figure 25 : Cartographie de panaches, reconstituées à partir de mesures réalisées par LIDAR sur une distance de 3500m environ, dans le cadre d'une étude des émissions d'une fonderie de cuivre au Québec en 2000 (Strawbridge, 2006)	80
Figure 26 : Cartographie de panaches, reconstituées à partir de mesures réalisées par LIDAR, dans le cadre d'une étude des émissions d'une fonderie de cuivre au Québec en 2000 : Influence de la hauteur de la couche limite sur la dispersion du panache (Strawbridge, 2006)	81
Figure 27 : Principe de fonctionnement du LIDAR angulaire	82
Figure 28 : Scans verticaux du NLSV représentant le contour du panache de fumées de VMF. (A gauche) Le panache est observé entre 800 et 950m par rapport à la position du LIDAR pour un scan réalisé à proximité immédiate des cheminées. (A droite) Le panache est observé à 350-550m par rapport à la position du LIDAR pour un scan réalisé à 700m des principaux émissaires	84
Figure 29 : Coupe hauteur-temps de la direction du vent horizontal (flèches) obtenue à partir des mesures SODAR pour le 17/06/2010 sur le site du marégraphe de Dunkerque	85
Figure 30 : Principe de fonctionnement du compteur optique de particules (Grimm, 2010)	86
Figure 31 : Evolution de la mobilité électrique en fonction du diamètre des particules portant une, deux ou trois charges électriques élémentaires (Renoux and Boulaud, 1998)	88
Figure 32 : Principe de fonctionnement d'un analyseur de mobilité électrique différentielle (Kleitz and Boulaud, 1995)	89
Figure 33 : Principe de fonctionnement d'un compteur de noyaux de condensation (Kleitz and Boulaud, 1995)	90
Figure 34 : Principe de collection des particules par impaction (gauche) et schéma de principe d'un impacteur en cascade (Kleitz and Boulaud, 1995)	92
Figure 35 : Principe de fonctionnement du suppresseur chimique anionique AMMS III (Dionex)	95
Figure 36 : Analyse d'un standard d'anions (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) avec TAC (figure de gauche) et sans TAC (figure de droite) pour des concentrations respectives 30 et 80 ppb	97
Figure 37 : Analyse d'un standard de cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) avec TCC (figure de gauche) et sans TCC (figure de droite) pour des concentrations respectives de 10 et 50 ppb	98

Table des Figures

Figure 38 : Taux de recouvrement obtenu pour l'échantillon certifié (Acid Rain Water AES-05), dosé par chromatographie ionique	99
Figure 39 : Principe général de la spectrométrie d'absorption : schéma simplifié des niveaux d'énergie et des transitions électroniques possibles (Vandegans and De Kersabiec, 1997)	101
Figure 40 : Schéma de principe d'un appareil d'absorption atomique (Vandegans and De Kersabiec, 1997)	102
Figure 41 : Observation de l'effet Zeeman sur les atomes : Effet d'un champ magnétique sur la raie du Ca (Pinta et al., 1982)	103
Figure 42 : Schéma de principe d'un ICP-MS (Bouchoux and Sablier, 2005)	104
Figure 43 : Action du gaz de collision utilisé (He ou H ₂) dans l'interface de collisions réactionnelles (CRI) en ICP-MS (Gerome, 2007)	105
Figure 44 : Taux de recouvrement obtenu pour l'échantillon certifié (NIST1648-Urban Particulate Matter), dosé par ICP-MS	107
Figure 45 : Optimisation de la découpe des membranes en polycarbonate en deux fractions identiques (A et B) pour deux prélèvements effectués en parallèle (impacteur « rouge » et impacteur « bleu »)	108
Figure 46 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (Paqueton and Ruste, 2006)	110
Figure 47 : Projections de trajectoires électroniques simulées par une méthode de Monte Carlo sur des particules de CaCO ₃ déposées sur un substrat de bore à 15kV	113
Figure 48 : Schéma de principe de la colonne d'un microscope électronique en transmission	115
Figure 49 : Représentation schématique d'un spectre EELS	116
Figure 50 : Spectres EELS de composés comportant du fer avec des degrés d'oxydation variables (Calvert et al., 2005)	120
Figure 51 : Structure fine du seuil d'absorption L _{2,3} du manganèse au sein de différents minéraux dans lesquels le manganèse a un degré d'oxydation de +II (manganosite et ganophylite), +III (bixbyite et norrishite) ou +IV (asbolan et ramsdellite) (Brydson, 2000)	120
Figure 52 : Schéma représentatif de la zone d'étude et localisation des points de mesures	126
Figure 53 : Vitesse (en rouge) et direction du vent (en bleu) du 24 au 27 mai 2012 mesurée à l'aide d'un SODAR au niveau du point de mesures « aval »	127
Figure 54 : Comparaison du nombre total de particules (entre 10nm et 1µm) déterminé en amont (bleu) et en aval (rouge) du site industriel du 24 au 27 mai 2012	127
Figure 55 : Distribution granulométrique en nombre, déterminée par SMPS (10-1000nm) en aval du site industriel du 24 au 27 mai 2012	128
Figure 56 : Carte de la zone d'étude (Google Earth) : localisation du site industriel étudié (cercle rouge), des sites de mesures Amont (bleu) et Aval (rouge) et localisation des sources canalisées avoisinantes (cercles noirs)	130
Figure 57 : Observation d'un épisode typique de nucléation le 25 mars 2002 à Po Valley en Italie (Hamed et al., 2007)	130

Table des Figures

Figure 58 : Rayonnement solaire (en noir), enregistré à l'aide d'une station météorologique, et concentration en particules comprises entre 10 et 80 nm (en rouge), enregistrée à l'aide du SMPS, sur le site de mesures « aval » du 24 au 27 mai 2012	131
Figure 59 : Variation de la concentration en nombre de particules du 24 au 27 mai 2012 dans les gammes de taille 10-20 nm, 20-50nm, 50-100nm et 100-1000nm, déterminée à partir des mesures SMPS	132
Figure 60 : Observation d'un phénomène de nucléation au sein d'un panache de centrale électrique à Taicang, Chine (Gao et al., 2009)	134
Figure 61 : Evolution de la vitesse (noir) et de la direction du vent (gris) pour la journée du 24 mai 2012, déterminée par mesures SODAR	136
Figure 62 : Distribution granulométrique en nombre, déterminée par SMPS le 24 mai 2012 en aval du site industriel	136
Figure 63 : Evolution du nombre total de particules en amont (bleu) et en aval (rouge) de la source industrielle pour la journée du 24 mai 2012	137
Figure 64 : Température (rouge) et Humidité relative (bleu), enregistrées sur le site de mesures aval à l'aide d'une station météorologique, du 24 au 27 mai 2012	138
Figure 65 : Carte de la zone d'étude, indiquant la position du LIDAR par rapport à l'industriel étudié	140
Figure 66 : Carte de la zone d'étude et localisation des sources d'émissions canalisées à proximité immédiate du site d'étude (1)	141
Figure 67 : Scans verticaux obtenus par mesures LIDAR à proximité immédiate de la source d'émission pour les 23 mars et 9 avril 2010	142
Figure 68 : Scans verticaux obtenus par mesures LIDAR en s'éloignant de la source d'émission d'un angle azimutal de 10°, pour le 23/03/10 par vents de secteur Sud/Est et pour le 09/04/10 par vents de secteur Ouest	142
Figure 69 : Scans verticaux obtenus par mesures LIDAR lors du suivi du panache de fumées de VMF par vents de secteur Nord le 09-04-10 après-midi (la distance où se situe l'épicentre du panache est la distance du panache par rapport au LIDAR et non par rapport à la source)	143
Figure 70 : Carte de la zone d'étude, indiquant la stratégie employée avec le LIDAR pour fixer la position du site de mesures et de prélèvements pour le point « Aval 1 » du 17 juin 2010	144
Figure 71 : Scans verticaux obtenus par mesures LIDAR lors du suivi du panache des émissions canalisées de VMF par vent de secteur nord-est le 17 juin 2010 pour le point de prélèvement « Aval 1 »	145
Figure 72 : Carte de la zone d'étude, indiquant la stratégie employée avec le LIDAR pour fixer la position du site mobile de mesures et de prélèvements pour le point « Aval 2 » du 17 juin 2010	147
Figure 73 : Scans verticaux obtenus par mesures LIDAR lors du suivi du panache des émissions canalisées de VMF par vent de secteur nord-est le 17 juin 2010 pour le point de prélèvement « Aval 2 »	148

Table des Figures

Figure 74: Distribution granulométrique moyenne en nombre, déterminée par SMPS (5-350 nm) et OPC (400-1000nm) en amont et en aval du site industriel pour les trois jours de prélèvements : 18 et 21 mai 2010 et 17 juin 2010. Les barres d'erreurs correspondent à ± 1 écart-type	149
Figure 75 : Evolution de la vitesse (noir) et de la direction du vent (gris) pour la journée du 18 mai 2010, déterminée par mesures SODAR	150
Figure 76 : Images résiduelles typiquement observées au TEM pour les particules se volatilissant sous le faisceau électronique (échantillon collecté le 21 mai 2010 à 500m de l'émissaire)	152
Figure 77 : Evolution de la direction du vent (noir) et de l'énergie cinétique de turbulence (TKE) (gris) en fonction de l'altitude, déterminée par mesures SODAR, pour les journées A- du 21 mai et B- 17 juin 2010	153
Figure 78 : Distribution granulométrique des particules collectées à la source, dans les systèmes de dépoussiérage industriel pour les trois émissaires principaux de VMF	157
Figure 79 : Composition chimique élémentaire (en % at.) des particules collectées à la source dans les systèmes de dépoussiérage industriel, pour les trois principaux émissaires de VMF	158
Figure 80 : Abondance relative des grands types de particules, déterminée par MEB-EDS en mode automatisé, pour les particules remises en suspension ($PM_{0,1-1}$) issues du système de dépoussiérage de la cheminée B (nombre de particules analysées : 729)	159
Figure 81 : Diagramme ternaire Al-Si-(Fe+Mn) pour les particules (= 637) contenant des métaux issues du système de dépoussiérage de la cheminée B	160
Figure 82 : Abondance relative du Mn par rapport aux autres éléments métalliques, déterminée au sein de la cheminée B (dite de « Refroidissement », située au niveau de l'atelier d'agglomération) pour les trois échantillons collectés et pour les fractions récoltées les plus fines $PM_{0,1-1}$ et PM_{1-10}	163
Figure 84: Abondance relative des grands types de particules classés en mélange externe (ex : particules d'aluminosilicate) ou en mélange interne binaire (ex : particules mixtes aluminosilicates/métalliques) pour chacune des trois cheminées principales de l'industriel, pour les classes de taille $PM_{0,1-1}$ et PM_{1-10}	165
Figure 85 : Particules riches en Mn typiquement rencontrées dans les échantillons « source », observées par TEM et spectres EDS correspondants	169
Figure 86 : Particules riches en Fe typiquement rencontrées dans la cheminée C, observées par TEM et spectres EDS correspondants	170
Figure 87 : Diagrammes ternaires Al-Si-(Fe+Mn) pour les particules contenant des métaux dans les échantillons source. A : 191 particules, B : 442 particules, C : 430 particules	171
Figure 88 : Rétro-trajectoires de 120 heures des masses d'air arrivant sur les sites de mesures pour les 18 et 21 mai et le 17 juin 2010. Ces trajectoires ont été produites par le modèle HYSPLIT du NOAA (website : www.arl.noaa.gov/ready/)	172
Figure 89 : Abondance relative des grands types de particules, déterminée par MEB-EDS en mode automatisé, pour les particules atmosphériques contenues dans la fraction PM_{1-10} collectées en amont du site industriel	173
Figure 90 : Particules atmosphériques typiquement observées par MEB-EDS pour les échantillons collectés en amont du site industriel, en bordure immédiate du front de mer pour A- un échantillon collecté le 21 mai 2010 et B- un échantillon collecté le 17 juin 2010	174

Figure 91 : Images MEB (détecteur d'électrons secondaires) de particules atmosphériques typiquement observées pour l'échantillon collecté en amont du site industriel le 17 juin 2010, sur l'étage de collection PM _{0,1-1}	175
Figure 92 : Distribution granulométrique relative obtenue par MEB-EDS (unité arbitraire) pour les particules collectées les 18 et 21 mai et le 17 juin 2010 au sein du panache de fumées de VMF à 500m (Aval1) et 1500m (Aval2) des principaux émissaires pour les classes de taille PM _{0,1-1} et PM ₁₋₁₀	177
Figure 93 : Abondance relative des grands types de particules, déterminée par MEB-EDS en mode automatisé pour chaque échantillon (18 et 21 mai et 17 juin 2010) collecté en aval de la source industrielle pour les fractions récoltées les plus fines PM _{0,1-1} et PM ₁₋₁₀	178
Figure 94 : Particules atmosphériques typiquement observées par MEB-EDS pour les échantillons collectés en aval du site industriel pour A- un échantillon collecté le 18 mai 2010 à 500 m de la source pour l'étage de collection PM ₁₋₁₀ et B - un échantillon collecté le 21 mai 2010 à 1550 m de la source pour l'étage de collection PM _{0,1-1}	180
Figure 95 : Abondance relative des grands types de particules, déterminée par MEB-EDS en mode automatisé, en fonction de la taille des particules analysées : Echantillon collecté le 21 mai 2010 à 1500m de la source d'émission pour A – les particules collectées sur l'étage PM _{0,1-1} et B - les particules collectées sur l'étage PM ₁₋₁₀	181
Figure 96 : Particules de suies observées par HR-TEM (échantillon collecté le 17 juin 2010 à 1500m des principaux émissaires)	182
Figure 97 : Particules métalliques typiquement rencontrées dans les échantillons observés par MEB-EDS et spectres EDS correspondants : Echantillon collecté le 21 mai 2010 pour l'étage de collection PM _{0,1-1} à 500m (A) et 1500m (B)	185
Figure 98 : Particules métalliques typiquement rencontrées dans les échantillons, observées par TEM : Echantillon collecté le 17 juin 2010 pour l'étage de collection PM _{0,1-1} à 750m (A) et à 1550m (B)	186
Figure 99 : Diagrammes ternaires Al-Si-(Fe+Mn) pour les particules contenant des métaux dans les échantillons collectés dans l'environnement local. Nombre de particules A. 754, B. 810, C. 505, D. 550, E. 553, F. 545, G. 612, H. 548	188
Figure 100 : Structure des seuils L ₃ et L ₂ du fer déterminée par TEM-EELS pour les composés de référence : A- Fayalite Fe(II) ; B- Hématite Fe(III)	195
Figure 101 : Degré d'oxydation moyen (Fe ³⁺ /ΣFe) déterminé pour 10 particules d'hématite et de fayalite par combinaison linéaire des deux spectres de référence sélectionnés en fonction de leur taille	195
Figure 102 : Détermination du degré d'oxydation moyen de la magnétite par TEM-EELS (méthode d'ajustement développée par Garvie et Buseck). La barre d'erreur correspond à ± 1 écart-type	196
Figure 103 : Droite d'étalonnage empirique du degré d'oxydation du fer, déterminée à partir de composés de référence, en fonction de l'intensité des seuils L ₃ et L ₂	197
Figure 104 : Evaluation du degré d'oxydation du fer en fonction du rapport d'intensité L ₃ /L ₂ (Schmid and Mader, 2006)	197
Figure 105 : Détermination du degré d'oxydation moyen de la magnétite par TEM-EELS (méthode du rapport L ₃ /L ₂)	198

Figure 106 : Droite d'étalonnage de $\Delta E \text{ Mn}(L_2-L_3)$ en fonction du degré d'oxydation du Mn (Schmid and Mader, 2006)	199
Figure 107 : Structure du seuil d'absorption $L_{2,3}$ du manganèse déterminée par TEM-EELS à partir de composés de référence	200
Figure 108 : Courbe d'étalonnage du rapport de l'intensité des seuils L_3 et L_2 en fonction du degré d'oxydation du manganèse, déterminée à partir de composés de référence	201
Figure 109 : Courbe d'étalonnage du rapport de l'intensité des seuils L_3 et L_2 en fonction du degré d'oxydation du manganèse (données disponibles dans la littérature)	202
Figure 110 : Images EFTEM de quatre particules analysées contenant du Mn, typiquement rencontrées dans les échantillons industriels, et spectres EDS correspondants	203
Figure 111 : Images EFTEM de quatre particules analysées contenant du Fe, typiquement rencontrées dans les échantillons industriels, et spectres EDS correspondants	204
Figure 112 : Evolution du degré d'oxydation moyen du manganèse (à gauche) et du fer (à droite) en fonction du nombre d'acquisition sous le faisceau électronique du microscope	205
Figure 113 : Images EFTEM et spectres EDS de particules contenant des métaux, typiquement rencontrées dans les échantillons de la cheminée A : cuisson (A- Image « Zero loss », B- spectre EDS, C-Cartographie d'épaisseur, D- Cartographie du Mn, E- Cartographie du Fe)	207
Figure 114 : Images EFTEM et spectres EDS de particules contenant des métaux, typiquement rencontrées dans les échantillons de la cheminée B : refroidissement (A- Image « Zero loss », B- spectre EDS, C-Cartographie d'épaisseur, D- Cartographie du Mn, E- Cartographie du Fe)	208
Figure 115 : Images EFTEM et spectres EDS de particules contenant des métaux, typiquement rencontrées dans les échantillons de la cheminée C : coulée (A- Image « Zero loss », B- spectre EDS, C-Cartographie d'épaisseur, D- Cartographie du Mn, E- Cartographie du Fe)	209
Figure 116 : Degré d'oxydation moyen du manganèse (à partir de la courbe d'étalonnage empirique) et du fer (par combinaison linéaire des spectres de référence) au sein des particules collectées à la source et spectres EDS associés (A. et B. : Cheminée B ; C. : Cheminée C)	210
Figure 117 : Degré d'oxydation moyen du fer contenu dans les particules issues des trois cheminées principales du site industriel étudié	211
Figure 118 : Degré d'oxydation moyen du manganèse contenu dans les particules issues des trois cheminées principales du site industriel étudié	212
Figure 119 : Images EFTEM et spectres EDS de particules contenant des métaux, typiquement rencontrées dans les échantillons collectés dans l'environnement immédiat, en aval du site industriel, pour la journée du 18 mai 2010 (A- Image « Zero loss », B- spectre EDS, C- Cartographie d'épaisseur, D- Cartographie du Mn, E- Cartographie du Fe)	215
Figure 120 : Images EFTEM et spectres EDS de particules contenant des métaux, typiquement rencontrées dans les échantillons collectés dans l'environnement immédiat, en aval du site industriel, pour la journée du 21 mai 2010 (A- Image « Zero loss », B- spectre EDS, C- Cartographie d'épaisseur, D- Cartographie du Mn, E- Cartographie du Fe)	216
Figure 121 : Images EFTEM et spectres EDS de particules contenant des métaux, typiquement rencontrées dans les échantillons collectés dans l'environnement immédiat, en aval du site industriel, pour la journée du 17 juin 2010 (A- Image « Zero loss », B- spectre EDS, C- Cartographie d'épaisseur, D- Cartographie du Mn, E- Cartographie du Fe)	217

Table des Figures

- Figure 122 : Degré d'oxydation moyen du manganèse (à partir de la courbe d'étalonnage empirique) et du fer (par combinaison linéaire des spectres de référence) au sein des particules collectées dans l'environnement local 219
- Figure 123 : Degré d'oxydation moyen du fer contenu dans les particules collectées en aval du site industriel pour le A- le 18 mai 2010, B- le 21 mai 2010 et C- le 17 juin 2010 220
- Figure 124 : Degré d'oxydation moyen du manganèse contenu dans les particules collectées en aval du site industriel pour A- le 18 mai 2010, B- le 21 mai 2010 et C- le 17 juin 2010 221
- Figure 125 : Diagramme potentiel-pH du Fe (gauche) et du Mn (droite) à 25°C pour P=1atm (Skinner and Fitzpatrick, 1992) 224

TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Tableau périodique des éléments chimiques	38
Tableau 2 : Taux de formation et taux de grossissement moyens des particules en troposphère libre, au sein des forêts boréales et en environnement marin	56
Tableau 3 : Observations de phénomènes de nucléation en environnement continental ou côtier sous influence urbaine	56
Tableau 4 : Tableau de détermination des classes de stabilité atmosphérique (Mohan and Siddiqui, 1998)	59
Tableau 5 : Températures, débits moyens, rejets de poussières, émissions annuelles, système de filtration et hauteur des cheminées CA et CB de l'atelier d'agglomération et CC de la Halle de coulée (F. Blond, communication personnelle)	73
Tableau 6 : Caractéristiques des prélèvements réalisés en environnement proche de l'industriel et données météorologiques associées	77
Tableau 7 : Données météorologiques associées aux prélèvements réalisés en environnement proche de l'industriel	77
Tableau 8 : Conditions opératoires pour l'analyse des ions hydrosolubles par chromatographie ionique	96
Tableau 9 : Limites de détection et de quantification de l'analyse des anions par chromatographie ionique avec et sans colonne de pré-concentration (TAC)	98
Tableau 10 : Limites de détection et de quantification de l'analyse des cations par chromatographie ionique avec et sans colonne de pré-concentration (TCC)	98
Tableau 11 : Programme thermique en deux étapes utilisé avec le digesteur micro-ondes	100
Tableau 12 : Programmes électrothermiques utilisés pour le dosage du Fe, Mn et Zn dans les aérosols atmosphériques par GFAAS	104
Tableau 13 : Conditions opératoires de l'analyse des éléments par ICP-MS	106
Tableau 14 : Limites de détection (LD) des éléments dosés par ICP-MS (calculés en mesurant trois fois la valeur de l'écart-type sur les blancs analytiques)	107
Tableau 15 : Critères de sélection des particules pour l'analyse par MEB-EDS. Les entrées sont appliquées dans l'ordre (de la première à la dernière ligne)	114
Tableau 16 : Concentrations en gaz (ppm sur gaz sec) à l'émission, obtenues lors de deux campagnes (# 1 : 14/06/12 et # 2 : 12/07/12) de mesures au sein des trois cheminées principales du site industriel et moyennées sur 2 heures	134

Table des Tableaux

Tableau 17 : Caractéristiques et données météorologiques des journées de mesures de l'étude préliminaire menée en mars-avril 2010	141
Tableau 18 : Composition chimique élémentaire moyenne des particules collectées dans le système de dépoussiérage de la cheminée B. Les éléments représentant moins de 1% atomique de la particule ne sont pas reportés	159
Tableau 19 : Concentrations en éléments majeurs inorganiques et en métaux ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'air), déterminées par ICP-MS, pour les échantillons collectés dans les conduits de cheminées de l'industriel VMF	161
Tableau 20 : Composition chimique élémentaire moyenne des particules contenant des métaux en mélange externe ou en mélange binaire interne avec des aluminosilicates, collectées au sein de la cheminée B. Les éléments représentant moins de 1% atomique de la particule ne sont pas reportés	166
Tableau 21: Composition élémentaire moyenne des clusters obtenus par Analyse Hiérarchique Ascendante sur les données de MEB-EDS en mode automatisé pour les particules "pures" métalliques. L'échantillon collecté au sein de la cheminée A sur l'étage de collection $\text{PM}_{0,1-1}$ contient trop peu de particules pures métalliques (<25) pour effectuer cette classification	168
Tableau 23 : Composition élémentaire moyenne des clusters obtenus par Analyse Hiérarchique Ascendante sur les données de MEB-EDS en mode automatisé pour les particules de type métallique	184
Tableau 24 : Minéraux contenant du fer utilisés pour l'acquisition de spectres EELS de référence	193
Tableau 25 : Minéraux contenant du manganèse utilisés pour l'acquisition de spectres EELS de référence	194

INTRODUCTION

La pollution atmosphérique est définie comme une altération de la composition de l'air par une ou plusieurs substances ou particules présentes, à des concentrations et pendant une durée suffisantes pour induire un effet toxique ou écotoxique. Les sources de pollution de l'air sont multiples et les activités humaines interviennent notamment au travers de sources fixes d'émissions atmosphériques (activités industrielles, habitat, agriculture) et de sources mobiles de pollution (transport routier, aériens, maritimes) (Alleman et al., 2010; Hoornaert, 2000; Morawska et al., 2008; Niemi, 2007). De plus, la pollution de l'air en milieu urbain est plus particulièrement caractérisée par la présence de particules fines (les aérosols) et de smog urbain bien visible (Van Der Zee et al., 1998; Wehner et al., 2002). Cette pollution cause chaque année la mort prématurée (3 à 36 mois) de 2,3 millions de personnes dans le monde dont 400 000 en Europe selon l'OMM (Organisation Météorologique Mondiale) et la Commission Européenne.

En Europe, les émissions de bon nombre de polluants ont sensiblement diminué depuis 1990 si bien que la qualité de l'air s'est globalement améliorée (EEA – Agence Européenne pour l'Environnement). Cependant depuis 1997, les concentrations en particules fines dans l'atmosphère n'ont pas connu d'amélioration significative malgré la baisse des émissions ; or elles sont reconnues aujourd'hui comme polluant majeur de l'atmosphère. Pendant de nombreuses années, en effet, seules les particules totales en suspension (TSP) étaient mesurées (estimation en masse) or on sait désormais que ceux sont les plus fines particules qui ont un impact prépondérant. Ainsi, les récentes directives européennes sur la qualité de l'air portent de plus en plus d'attention aux particules les plus fines, c'est à dire celles dont le diamètre est inférieur à $2,5\mu\text{m}$. En effet, par comparaison avec les aérosols contenant des particules supérieures à ce diamètre, ces particules fines ont une probabilité beaucoup plus importante de remise en suspension dans l'atmosphère en raison d'une vitesse de chute négligeable et d'un temps de résidence atmosphérique beaucoup plus long permettant ainsi

une meilleure dispersion (Kittelson, 1998; Kumar et al., 2010). Elles ont également une surface spécifique par unité de volume bien plus importante que les particules grossières, ce qui augmente considérablement leur capacité à réagir une fois émises dans l'atmosphère (Nico et al., 2009), tout comme leur capacité à adsorber de nombreux composés organiques ou inorganiques (Li and Shao, 2010) ou à être vectrices de radicaux libres à leur surface (Samet et al., 2009). De plus, les particules de quelques dizaines de nanomètres sont les plus efficacement déposées dans le système respiratoire (Elihn and Berg, 2009; Geys et al., 2006) et représentent donc un danger majeur pour la santé (Moroni and Viti, 2009). Enfin, ces particules fines ont également un impact sur l'environnement, que ce soit à l'échelle locale (impact sur les écosystèmes), régionale (modification des régimes de précipitations) ou mondiale (modification du climat) (Lyamani et al., 2010). Elles peuvent notamment agir comme des noyaux de condensation et influencer ainsi les propriétés microphysiques des nuages (Andreae and Rosenfeld, 2008).

La pollution atmosphérique affectant les grandes agglomérations est fortement liée à la présence d'activités industrielles. Selon les données statistiques concernant la pollution atmosphérique, les usines métallurgiques sont les deuxièmes émissaires les plus toxiques après les incinérateurs d'ordures ménagères (Menad et al., 2006). Ainsi, bien que les émissions de trafic automobile soit la source majoritaire d'émission de particules fines en milieu urbain, les activités industrielles et plus particulièrement celles de productions métallurgiques contribuent largement à l'émission de nombreuses particules fines métalliques. Ces poussières concourent ensuite de façon notable à la qualité de l'air des zones urbaines voisines (Machemer, 2004; Simonetti et al., 2004). Cependant, la plupart des études portant notamment sur les ateliers d'agglomération (réputés très émissifs) de ces industries métallurgiques se concentrent uniquement sur les émissions de dioxines et d'autres composés organiques (Hung et al., 2011; Thompson et al., 2003).

Ces particules industrielles sont par ailleurs souvent émises dans la basse troposphère par des procédés dits « à haute température » ; elles évoluent donc très rapidement dans les panaches avant de se disperser. D'autres particules peuvent également se former par le biais de nombreuses réactions de conversion « gaz-particules » (aérosols secondaires). En effet, les molécules de gaz (de taille trop petite pour être qualifiée de particules) peuvent s'agglomérer entre elles, jusqu'à grossir suffisamment pour former une particule. Les gaz peuvent aussi se condenser sur des particules déjà existantes pour donner des particules plus grosses et/ou

modifier leurs propriétés physico-chimiques (Seinfeld and Pandis, 1998). Ces évolutions par les mécanismes généraux actuellement connus (coagulation, condensation, coalescence), dont nous avons lieu de penser qu'ils se produisent au sein des panaches industriels, sont par ailleurs susceptibles de conduire à la formation de nouvelles particules, présentant une toxicité accrue.

De nos jours, il est de plus en plus souvent demandé aux industriels de faire une évaluation de l'impact sanitaire de leurs émissions troposphériques. Toutefois, bien que de nombreuses mesures des polluants soient réalisées au sein même des conduits de cheminées, les industriels n'ont aucune obligation de mesurer et de contrôler leurs émissions en dehors de ceux-ci. Ils n'ont donc aucune obligation de caractériser les particules qui quittent réellement le périmètre du site industriel et atteignent les zones résidentielles. L'étude des propriétés microphysiques et chimiques de ces particules est donc incontournable afin de déterminer leur cycle de vie (transformations, dépositions...) et plus particulièrement celui des éléments traces métalliques potentiellement toxiques. La détermination de l'évolution de différents paramètres physico-chimiques qui caractérisent les émissions industrielles tels que la taille et la composition chimique est primordiale pour rendre compte d'une part du réel impact sur la santé de ces particules métalliques (Pope et al., 2002) et d'autre part sur le climat (Weber et al., 1998) et les écosystèmes (Jickells et al., 2005). En effet, l'analyse seule de la composition élémentaire renseigne uniquement sur la composition moyenne, or ce sont les formes chimiques d'un élément, notamment pour les métaux, qui gouvernent à la fois les propriétés toxicologiques et les modes de transfert dans l'environnement (Flynn and Susi, 2009; Luo et al., 2008).

Dans ce contexte, les objectifs de l'étude proposée se déclinent en trois points principaux :

- décrire l'évolution de l'abondance atmosphérique et du spectre granulométrique des particules au sein d'un panache émis par l'industrie métallurgique, fonction de la distance à l'émissaire,
- Rendre compte de l'évolution de la composition chimique des particules (éléments majeurs) par classe de taille en fonction de la distance à l'émissaire,
- Rendre compte de l'évolution de la spéciation des métaux, lors du transport atmosphérique.

Il s'agit donc de faire progresser les connaissances des processus réactionnels (« évolutions ») rapides concernant les aérosols industriels et notamment leur fraction fine, c'est à dire décrire les modifications que subit l'aérosol dans les premières minutes suivant son émission, en champ proche, à quelques centaines de mètres des cheminées et autres émissaires.

Ce mémoire de thèse présente donc dans un premier temps une synthèse des connaissances actuelles portant sur les caractéristiques physico-chimiques des aérosols atmosphériques, ainsi que les principaux processus d'évolutions qu'ils sont susceptibles de subir. Le site d'étude, la démarche analytique et les matériels et méthodes utilisés dans le cadre de cette étude sont ensuite décrits dans un second chapitre. Enfin, les principaux résultats issus de deux campagnes de mesures et de prélèvements (réalisées en mai - juin 2010 et 2012) au sein d'un panache d'émission industriel sont détaillés en trois chapitres distincts présentant 1/ une description spatio-temporelle du panache d'émission industriel, 2/ La caractérisation physico-chimique de ces particules fines d'origine métallurgique et 3/ la distribution des métaux au sein de ces particules ainsi que la détermination de leur spéciation (degré d'oxydation).

CHAPITRE 1
GENERALITES SUR
LES AEROSOLS ATMOSPHERIQUES

Cette étude porte sur la caractérisation physico-chimique des particules fines émises par l'industrie métallurgique. Avant d'exposer la méthodologie développée au cours de ce travail et les résultats qui en découlent, il convient de définir et de comprendre, dans un premier temps, ce que sont les aérosols atmosphériques.

Ce premier chapitre de l'étude est donc une synthèse des connaissances acquises concernant les aérosols atmosphériques et passe en revue l'origine des aérosols, leur impact à la fois sur le climat et la santé, leurs caractéristiques physico-chimiques et les transformations qu'ils sont susceptibles de subir au cours de leur cycle de vie ainsi que leur dispersion dans l'atmosphère. Enfin, ces connaissances, transposables aux particules fines d'origine métallurgique (objet du travail de thèse), sont mises en perspectives dans une dernière partie.

I. Définition et origine des aérosols

Les aérosols sont de fines particules en suspension dans l'atmosphère. L'ensemble de ces particules présente une large gamme de tailles pouvant varier de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres (Renoux and Boulaud, 1998). Une terminologie bien définie est utilisée pour désigner les particules en fonction de leur taille (Figure 1).

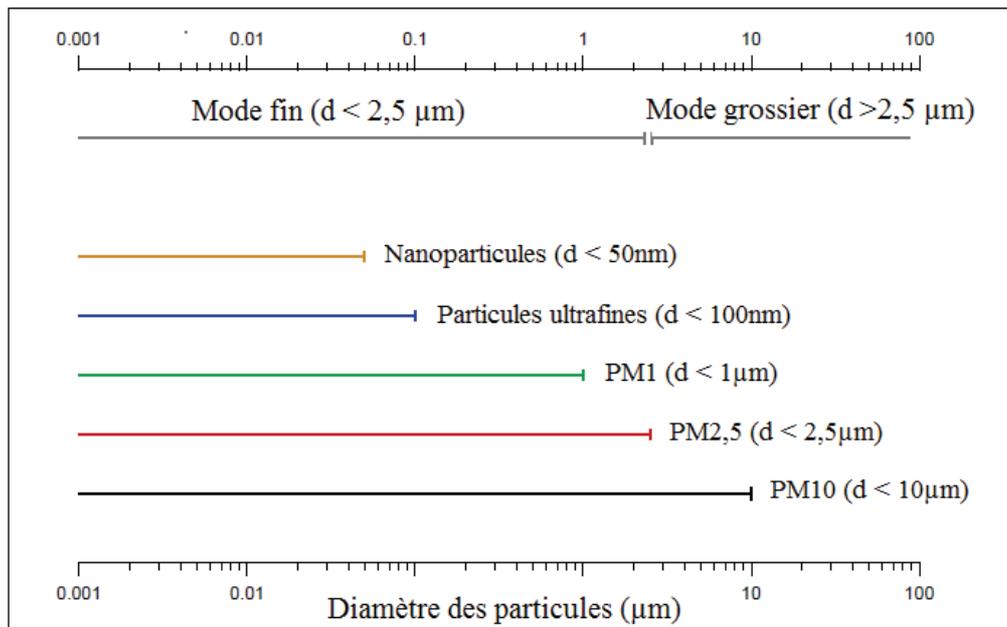


Figure 1 : Terminologie de classification des particules atmosphériques en fonction de leur taille (Schneider and Voigt, 2011)

Les particules dites « grossières » sont celles de tailles supérieures à 2,5 micromètre, les particules « fines » sont inférieures à 2,5 μ m, les particules « ultrafines » inférieures à 100nm et les nanoparticules inférieures à 50nm. D'un point de vue réglementaire, le terme TSP (Total Suspended Particles) correspond aux particules totales en suspension et les termes PM₁₀, PM_{2,5} et PM₁ (PM pour Particulate Matter) représentent la fraction de l'aérosol atmosphérique qui contient les particules ayant un diamètre aérodynamique équivalent, respectivement inférieur ou égal à 10 μ m, 2,5 μ m et 1 μ m (Querol et al., 2001).

Les sources d'émission des aérosols peuvent être naturelles ou anthropiques (Stortini et al., 2009). Parmi les sources naturelles, on distingue les particules terrigènes (issues de l'envol de poussières provenant de sols, notamment désertiques), les particules issues des océans, de la végétation ou encore les particules liées à la combustion telles que les feux de forêts ou les éruptions volcaniques (Almeida et al., 2005; Artinano et al., 2003; Paris et al., 2009). Les principales sources anthropiques sont quant à elles, l'agriculture et la sylviculture (pesticides, engrais), l'industrie manufacturière (chimie, construction, métallurgie), les secteurs résidentiel et tertiaire (combustion du bois et du fuel), les transports et la transformation d'énergie (production d'électricité, raffinage du pétrole) (Almeida et al., 2005; Huang et al., 2009).

Chaque année, le CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique) publie des inventaires d'émission de particules en France métropolitaine. Sur la Figure 2 sont représentées les émissions atmosphériques par secteur d'activités en France métropolitaine pour les PM_{2,5} en kt sur la période de 1990 à 2010 (CITEPA, 2011). En 2009, les émissions totales de particules inférieures à 2,5 μ m (PM_{2,5}) représentaient environ 270kt dont 35% étaient induits par le secteur résidentiel/tertiaire, 29% par l'industrie manufacturière, 22% par le secteur agriculture/sylviculture et 11% par le transport routier. Ces données révèlent l'importance de la source industrielle, qui représente actuellement en moyenne 30% des émissions totales de PM_{2,5}.

Sur la période de 1990-2009, les émissions ont globalement diminué de 43% (soit une réduction de 210kt). Cette baisse est engendrée, d'une part par les progrès réalisés au niveau des techniques de dépoussiérage en industrie et notamment en sidérurgie, et d'autre part, par les effets de structure, notamment l'amélioration des technologies pour la combustion de la biomasse.

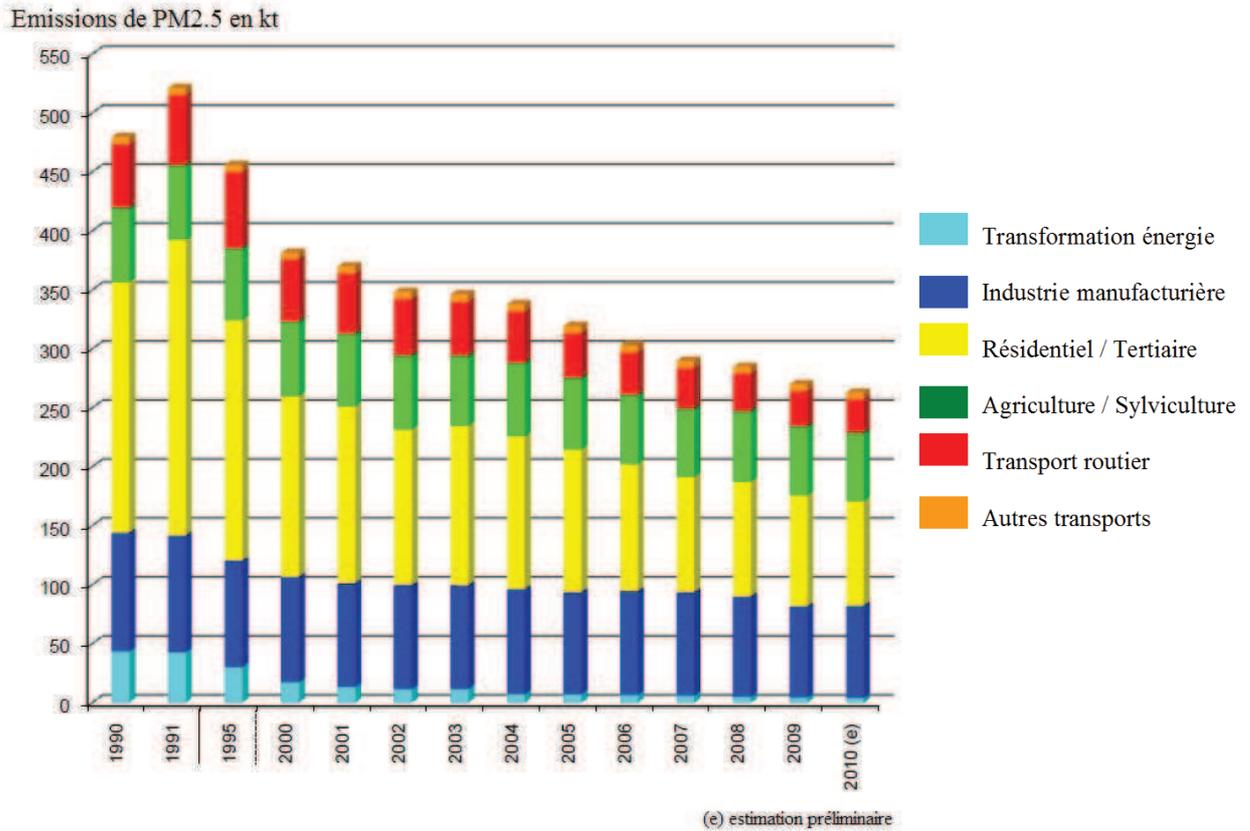


Figure 2 : Emissions atmosphériques par secteur d’activités en France métropolitaine pour les PM_{2.5} en kt de 1990 à 2009 (CITEPA, 2011)

A l’échelle du globe, les particules d’origine naturelle représentent en moyenne 80% du flux massique alors que celles d’origine anthropique ne représentent que 20% (Ramachandran and Jayaraman, 2003). Cependant, la taille et la composition associée à chaque type d’aérosol sont différentes suivant son origine. Ainsi, l’aérosol fin est principalement d’origine anthropique (Rodriguez et al., 2009). De plus, 70 à 90% des éléments traces métalliques sont émis par les activités humaines (Delmas et al., 2005). Il est également important de noter que les sources anthropiques sont plus localisées que les sources naturelles. Les proportions d’aérosols anthropiques peuvent changer significativement en fonction de l’environnement local et de la nature des activités humaines, ceci étant donc particulièrement important en milieu urbain et industrialisé (Stortini et al., 2009). C’est pourquoi, bien que les sources naturelles des aérosols soient quatre à cinq fois supérieures aux sources anthropiques à l’échelle mondiale, les variations régionales des émissions anthropiques peuvent changer ce taux de manière significative dans certaines zones urbaines (en particulier pour l’hémisphère nord industrialisé et urbanisé) (Ramachandran and Jayaraman, 2003).

II. Impact des aérosols atmosphériques

Les aérosols atmosphériques jouent un rôle important dans la modification des conditions de vie sur la terre. D'une part, ils peuvent être nocifs pour la santé humaine et d'autre part, ils contribuent, à l'échelle globale, à l'évolution du climat en intervenant sur le bilan radiatif terrestre (Garcia et al., 2011; Vogel et al., 2009) et à l'échelle locale, à l'acidification des pluies (Aikawa et al., 2008).

II.1 Impact sanitaire

Les connaissances acquises concernant l'impact des polluants sur la santé humaine proviennent principalement des études de toxicologie et des études d'épidémiologie. L'impact nocif de ces particules est déjà clairement établi (Oberg et al., 2008). Deux études importantes, l'APHEA (Air Pollution and Health – An European Approach) et l'APHEIS (Air Pollution and Health: An European Information System) ont dressé un bilan des effets de la pollution de l'air, à court terme, sur la santé des 25 millions d'habitants vivants dans 15 villes européennes. Ces études ont montré qu'une augmentation de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ du niveau moyen journalier de PM_{10} entraîne une augmentation de 0,6% de la mortalité journalière, hors causes accidentelles (Prouvost et al., 2006). Par ailleurs, les résultats obtenus dans le cadre du programme CAFE (Clean Air For Europe) présentent une estimation de la diminution en mois de l'espérance de vie attribuée à la fraction fine de l'aérosol anthropique en Europe. Pour ce faire, les données des émissions de l'an 2000 et les données météorologiques de 1997 ont été couplées (Figure 3). Ainsi, le Benelux et le Nord de la France sont des régions particulièrement touchées par la pollution particulaire avec une perte de l'espérance de vie de la population pouvant atteindre au maximum 36 mois.

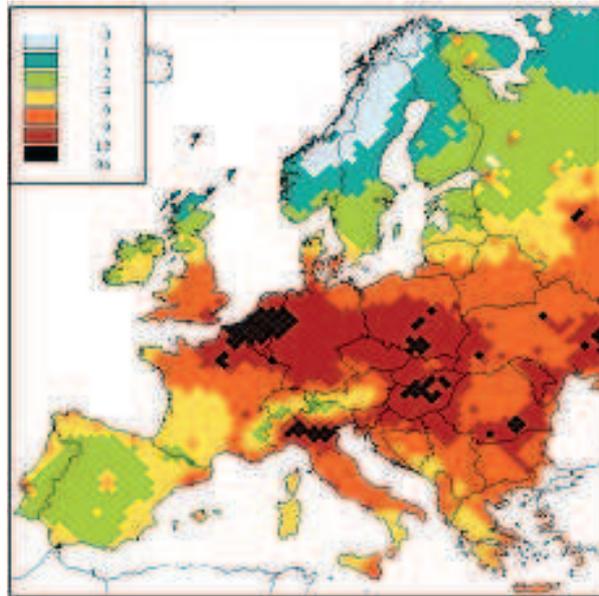


Figure 3 : Estimation de la diminution (en mois) de l'espérance de vie attribuée à la fraction fine de l'aérosol anthropique en Europe (considérant les émissions de l'an 2000 et les données météorologiques de 1997) - Résultats de l'étude menée dans le cadre du programme CAFE (Clean Air For Europe)

Deux grandes catégories de PM (les PM_{10} et les $PM_{2,5}$) se différencient par leur taille et donc par leur capacité à pénétrer dans le système respiratoire humain. La fraction comprise entre 2,5 et $10\mu m$ qui résulte de processus mécaniques a tendance à être filtrée par les voies nasales. Par contre les $PM_{2,5}$ (plus fines), qui proviennent de processus de combustion et de conversion gaz/particules, peuvent pénétrer dans les poumons et parfois même dans le système circulatoire (Almeida et al., 2005). Des études révèlent cependant que les deux types de particules peuvent être toxiques pour l'être humain et sont en corrélation avec les effets de la pollution atmosphérique qui sont observés sur la santé (Ku and Maynard, 2005; Moore et al., 2007).

Enfin, la pollution atmosphérique affecte différemment les personnes selon des facteurs comme l'âge, l'état de santé, le niveau d'activité. Une étude canadienne montre que des épisodes de niveaux élevés de pollution sont associés à un taux accru de visites chez le médecin, d'hospitalisations et de mortalités prématurées. Les effets peuvent aller d'irritations mineures des voies respiratoires jusqu'à l'aggravation des maladies respiratoires et cardiovasculaires (Nico et al., 2009).

II.2 Impact climatique

D'une manière générale, les aérosols peuvent avoir un impact sur le changement climatique (forçage radiatif), sur la modification des régimes de précipitations, sur l'acidité des pluies, sur la pollution des sols, des eaux et de la végétation, sur la réduction de la visibilité ou encore sur la dégradation des bâtiments (Vogel et al., 2009). Cependant, ces effets des particules atmosphériques sur la chimie ou physique de l'atmosphère et le climat suscitent encore de nombreuses questions (Boucher, 2007).

L'action des aérosols sur la lumière (Figure 4) peut se traduire par plusieurs effets : absorption d'une partie de la lumière, réflexion ou diffraction du faisceau.

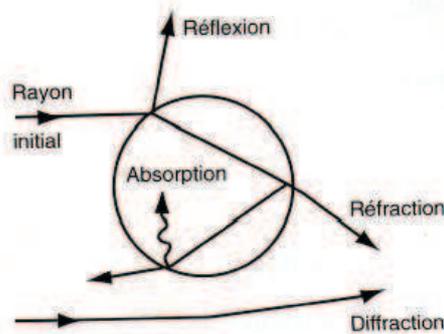


Figure 4 : Action d'un aérosol sur une onde lumineuse (Renoux and Boulaud, 1998)

Les interactions entre la lumière et les particules affectent donc la quantité d'énergie arrivant à la surface de la Terre et entraînent de ce fait une modification de l'énergie solaire instantanée transmise (en W/m^2) (Kim et al., 2005). Le signe de ce forçage (induisant un réchauffement ou un refroidissement) est fonction des propriétés d'absorption de l'aérosol et donc de sa composition. Par exemple, les aérosols composés de carbone « suie » induisent un forçage radiatif positif moyen de $+0,2 W/m^2$ du bilan radiatif terrestre, en absorbant le rayonnement solaire et provoquent donc un réchauffement des basses couches atmosphériques. Les aérosols composés de sulfates induisent quant à eux un forçage radiatif négatif moyen de $-0,4 W/m^2$ en réfléchissant le rayonnement solaire et provoquent donc un refroidissement de ces mêmes couches (Atkinson et al., 2010; Boucher et al., 2001).

De plus, les aérosols ont également un impact climatique indirect. En effet, ils agissent sur les propriétés microphysiques des nuages notamment en servant de noyaux de condensation. Ils favorisent la diminution de la taille et l'augmentation du nombre des gouttelettes nuageuses et

donc une modification de l'albédo des nuages (Quaas et al., 2009). Cela entraîne une réduction de la quantité de radiation arrivant à la surface de la terre, une diminution des précipitations et donc une élimination de polluants de l'atmosphère moins efficace (Kandler et al., 2007).

La Figure 5 indique l'impact radiatif estimé entre 1750 et 2005 de différents composés d'origine naturelle ou anthropique (Forster et al., 2007). Ainsi, les aérosols atmosphériques ont globalement un effet négatif (refroidissement de la surface de la Terre) sur le forçage radiatif qu'ils agissent par effet direct ou indirect (albédo des nuages). Ils tendent donc à compenser partiellement l'effet de serre dû au CO₂. Néanmoins, l'écart type associé à ce forçage moyen est très important et témoigne de l'incertitude encore liée à ces données, qui s'explique en partie par le manque de connaissance actuel des propriétés physico-chimiques de ces aérosols atmosphériques.

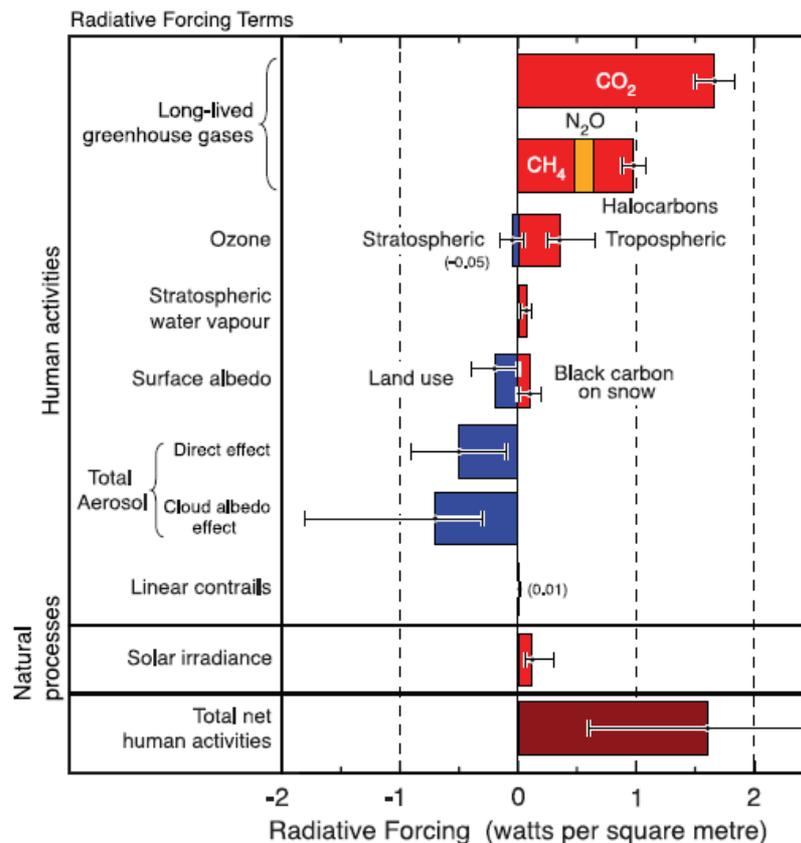


Figure 5 : Forçage radiatif, calculé entre 1750 et 2005, de plusieurs composés d'origine naturelle et anthropique (Forster et al., 2007)

Enfin, les aérosols atmosphériques vont également avoir un impact à plus petite échelle : régionale ou locale. En effet, ils peuvent être la cause d'une réduction de la visibilité dans les

zones urbaines et industrielles. Ceci est lié notamment à l'influence des particules sur le transfert des radiations électromagnétiques dans le domaine du visible, par diffusion ou absorption de la lumière (Horvath, 1995; Tsai et al., 2007b). Ils sont également responsables du phénomène d'acidification des pluies. Dans certaines régions fortement polluées, des valeurs de pH d'eaux de pluie inférieures à 4 ont été observées (Huang et al., 2008), liées notamment au piégeage de composés anthropiques. Ce sont notamment les sulfates et les nitrates qui sont responsables de la formation des pluies acides par leur oxydation en acide sulfurique et nitrique. Cette oxydation est associée à la formation de noyaux de condensation (cf partie 1 §V.2.1.c), responsables de la formation de nuages lorsque l'humidité relative est élevée, ce qui permet ainsi le piégeage des produits acides qui seront déposés par lessivage (Aikawa et al., 2008). Les conséquences liées à ces pluies acides sont nombreuses sur les écosystèmes terrestres et aquatiques de part les dégâts provoqués au niveau des forêts, des cultures et de la vie aquatique (Ozsoy and Ornektekin, 2009).

II.3 Impact biogéochimique

Enfin, les particules atmosphériques peuvent perturber de manière significative les cycles biogéochimiques, notamment par le biais de leur dépôt en milieu océanique. En effet, ils modifient les teneurs en éléments nutritifs et en éléments traces métalliques à la surface des océans entraînant des interactions biogéochimiques différentes à l'interface atmosphère/océan. Or, ceux sont les éléments nutritifs qui contrôlent, par exemple, l'efficacité du pompage du carbone biologique au cours duquel le CO₂ est consommé à la surface des océans et transporté en profondeur sous forme de particules de carbone organique. Ces interactions atmosphère/océan jouent donc un rôle important dans le contrôle des cycles globaux. Les particules introduites dans l'atmosphère par les activités anthropogéniques vont contribuer à modifier ces interactions et à modifier les cycles biogéochimiques des éléments, comme celui du carbone par exemple (Duce et al., 1991; Jickells et al., 2005; Mahowald et al., 2008; Mahowald et al., 2005).

III. Distribution granulométrique de l'aérosol troposphérique

La granulométrie de l'aérosol est donnée par la distribution statistique des tailles d'une population de particules. Il faut noter la différence considérable existant entre la distribution granulométrique en nombre qui privilégie l'aérosol fin et celle en masse qui, au contraire est davantage tributaire des grosses particules (Handy et al., 2006).

Cachier *et al.* (2005) soulignent cette différence lors de l'étude de la concentration des PM₁ et PM₁₀ à Marseille en 2001 dans le cadre du programme ESCOMPTE (Expérience sur Site pour COntreindre les Modèles de Pollution atmosphérique et de Transport d'Emissions) : plus de 90% en nombre des particules observées durant cette campagne étaient inférieures à 300nm de diamètre alors que seulement 55% en masse des particules étaient retrouvés dans le mode sub-micronique.

A la suite de nombreux travaux, il est désormais admis que l'aérosol troposphérique est formé de trois distributions lognormales (Kittelson, 1998; Seinfeld and Pandis, 1998) :

- (i) Le mode «nucléation-condensation», qui comporte les particules de diamètres inférieurs à 100nm. Dans ce mode, on a coutume de distinguer le mode de nucléation proprement dit (1-10nm), qu'elle soit homogène ou hétérogène, du mode de condensation, encore appelé « mode des noyaux d'Aitken » (10-100nm) qui constituent les germes de croissance des aérosols liquides et solides (Buseck and Adachi, 2008).
- (ii) Le mode « accumulation », constitué de particules dont les diamètres sont compris entre 100nm et 1µm. Il s'agit de particules qui proviennent soit du grossissement de noyaux par condensation soit de la coagulation de particules du mode « nucléation ».
- (iii) Le mode « grosses particules », formé d'aérosols de dimensions supérieures à 1µm produits par des processus mécaniques.

La Figure 6 résume les caractéristiques moyennes de ces trois modes (Kittelson, 1998). La distribution en masse des particules atmosphériques est donc trimodale près des sources et de forme lognormale.

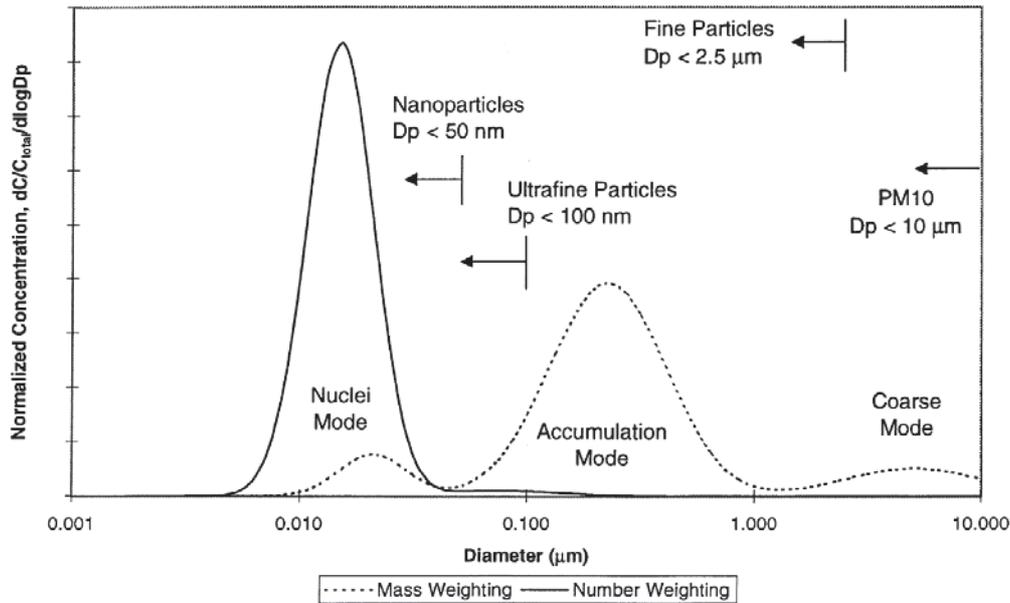


Figure 6 : Distribution granulométrique de l'aérosol troposphérique (Kittelson, 1998)

Dans la basse troposphère, le temps de séjour le plus long (de l'ordre de 10 jours) est celui des aérosols de 0,1 à 1 μ m. Les particules les plus grosses ($d > 10\mu$ m) et l'aérosol ultrafin ou nanométrique (10^{-4} à quelques 10^{-3} μ m) ont un temps de séjour identique de quelques minutes à quelques heures (Paris et al., 2009). Les noyaux d'Aitken, de part leur petite taille, coagulent tandis que les particules grossières sédimentent.

IV. Composition chimique des aérosols atmosphériques

IV.1 Composition élémentaire

Les éléments présents sous forme particulaire dans l'atmosphère peuvent être dissociés en deux catégories :

- les éléments majeurs
- les éléments mineurs ou traces

Les éléments majeurs C, N, O, Na, K, Mg, Ca, Al, Si, P, S, Cl (Tableau 1) sont les mêmes dans la grande majorité des aérosols et ne varient que par leurs proportions. Ils sont considérés comme majeurs car ils représentent plusieurs pourcents de la masse totale de particules. Les éléments mineurs ou traces représentent moins de 5% de la masse des

particules. Ce sont principalement des métaux Fe, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Pb et Cd, issus la plupart du temps de sources anthropiques (Tableau 1).

Tous les éléments métalliques sont présents naturellement à l'état de traces dans le sol. La plupart d'entre eux sont des oligo-éléments (Zn, Cu, Cr...) indispensables aux processus biologiques et deviennent toxiques au delà d'un certain seuil. Cependant parfois, l'activité humaine peut avoir renforcé cette présence (Nriagu, 1990).

1 H Hydrogène																	2 He Hélium															
3 Li Lithium	4 Be Béryllium																	5 B Bore	6 C Carbone	7 N Azote	8 O Oxygène	9 F Fluor	10 Ne Néon									
11 Na Sodium	12 Mg Magnésium																	13 Al Aluminium	14 Si Silicium	15 P Phosphore	16 S Soufre	17 Cl Chlore	18 Ar Argon									
19 K Potassium	20 Ca Calcium	21 Sc Scandium	22 Ti Titane	23 V Vanadium	24 Cr Chrome	25 Mn Manganèse	26 Fe Fer	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Cuivre	30 Zn Zinc	31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsenic	34 Se Sélénium	35 Br Brome	36 Kr Krypton															
37 Rb Rubidium	38 Sr Strontium	39 Y Yttrium	40 Zr Zirconium	41 Nb Niobium	42 Mo Molybdène	43 Tc Technétium	44 Ru Ruthénium	45 Rh Rhodium	46 Pd Palladium	47 Ag Argent	48 Cd Cadmium	49 In Indium	50 Sn Étain	51 Sb Antimoine	52 Te Tellure	53 I Iode	54 Xe Xénon															
55 Cs Césium	56 Ba Baryum	57-58 Lanthanoïdes	72 Hf Hafnium	73 Ta Tantale	74 W Tungstène	75 Re Rhenium	76 Os Osmium	77 Ir Iridium	78 Pt Platine	79 Au Or	80 Hg Mercure	81 Tl Thallium	82 Pb Plomb	83 Bi Bismuth	84 Po Polonium	85 At Astate	86 Rn Radon															
87 Fr Francium	88 Ra Radium																	89-90 Actinoïdes	91 Th Thorium	92 Pa Protactinium	93 U Uranium	94 Np Neptunium	95 Pu Plutonium	96 Am Américium	97 Cm Curium	98 Bk Berkélium	99 Cf Californium	100 Es Einsteinium	101 Fm Fermium	102 Md Mendélévium	103 No Nobélium	104 Lw Lawrencium

Tableau 1 : Tableau périodique des éléments chimiques

— Principaux éléments majeurs des particules atmosphériques

— Principaux éléments mineurs ou traces des particules atmosphériques

IV.2 Influence du type d'émission et des conditions météorologiques sur la composition chimique des particules

Les particules atmosphériques se trouvent sous forme d'un mélange complexe de substances organiques et inorganiques, avec des caractéristiques très variées (Byrd et al., 2010). Les compositions chimiques globales vont non seulement varier en fonction des sources locales et régionales d'émissions de particules anthropiques, mais elles vont aussi dépendre du climat (température, humidité, radiation, précipitations) et de la géographie (topographie) pour une région donnée (Querol et al., 2004). Les aérosols atmosphériques vont consister en des mélanges externes de particules, qui peuvent eux-mêmes contenir des mélanges internes à l'échelle particulière (Choël et al., 2010).

Par exemple, une étude réalisée par Viana *et al.* (2006) met en avant l'influence du type de source (industrielle, régionale ou crustale) sur la composition chimique des aérosols atmosphériques. Celle-ci a été réalisée sur un site urbain sous influence industrielle au Pays Basque (Espagne). Le traitement statistique des données par Analyses en Composantes Principales (ACP) a permis l'identification de plusieurs sources de PM (Figure 7).

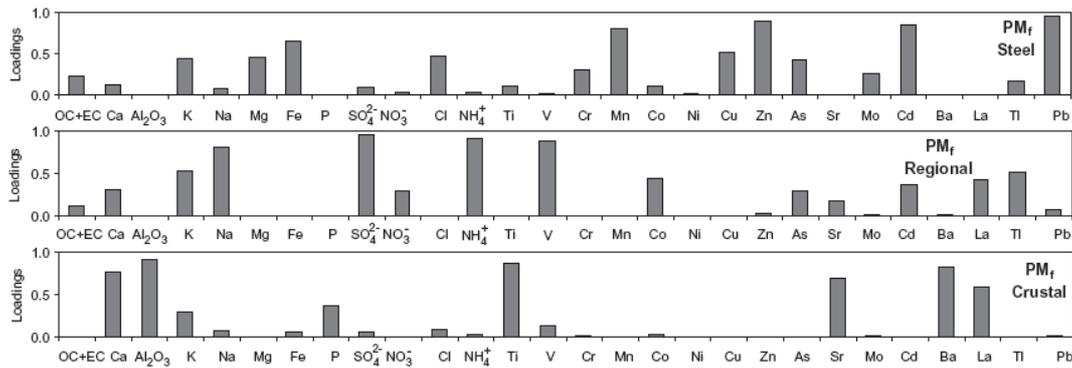


Figure 7 : Composition chimique des particules fines en fonction du type de source dans une région industrialisée du nord de l'Espagne (Viana *et al.*, 2006)

Le profil lié aux émissions industrielles (PM_f Steel) est principalement composé d'éléments métalliques Pb, Cd, Zn, Cu, Mn et Fe alors que celui correspondant à la resuspension et au réenvol de poussières (PM_f crustal) n'en contient que très peu. Ce dernier est constitué majoritairement d'éléments tels que Ca, Al, Ba, Ti et Sr. Enfin, le profil régional est quant à lui composé des éléments K, Na, S, N et V. Il caractérise le transport des particules à échelle régionale, notamment les aérosols marins « vieilliss » (Na, S, N) et les aérosols issus de l'industrie contenant notamment du V (traceur de la pétrochimie).

Zhang *et al.* (2010) mettent également en avant l'influence du type de source sur la composition chimique élémentaire des aérosols atmosphériques. De juillet 2001 à juillet 2003, la composition élémentaire des PM₁₀ et PM_{2,5} a été étudiée à Pékin. Les éléments d'origine crustale (Al, Si, Ca, Ti et Fe), issus de la dispersion et des processus de remise en suspension des poussières des sols et de la route, sont de composition stable, quelles que soient les conditions météorologiques. Par contre, les éléments liés à la pollution (S, As, Zn) ont des compositions élémentaires très variables de jour en jour car les conditions météorologiques ainsi que le rayonnement solaire (photochimie) les affectent plus particulièrement.

IV.3 Composition élémentaire des particules par classe de taille

La composition des particules « grossières » (comprises entre 2,5 et 10 μ m) comprend les sels de mer (Na, Cl...) et des particules riches en Al, Si, Ca, Fe et Na, qui sont mécaniquement générées par les sols. Les procédés industriels peuvent également générer quelques grosses particules (Byrd et al., 2010).

La fraction fine (<2,5 μ m) comprend quant à elle les éléments traces métalliques, les aérosols organiques et inorganiques primaires ou secondaires. Cette fraction résulte principalement des activités humaines comme la combustion, les procédés industriels ou encore les émissions de trafic automobile.

La fraction ultrafine (<100nm) est formée de la condensation de métaux et métalloïdes (N, S, P) ou de la matière organique, vaporisée dans des procédés de combustion à haute température ou par la végétation.

Zhang *et al.* (2010), dans leur étude de la composition élémentaire des PM à Pékin entre juillet 2001 et juillet 2003, ont mis en évidence une différence de composition élémentaire des particules en fonction de leur classe de taille. Le rapport massique particules fines / particules grossières est de l'ordre de 0,1 pour des éléments tels que Al, Si, Ca, Ti, Fe ou Sr, indiquant que ces éléments constituent principalement le mode « grossier » des particules. Les éléments tels que le P, S, Pb, Zn et As, d'origine anthropique, ont un rapport supérieur à 1, indiquant qu'ils se trouvent majoritairement dans le mode des fines particules. Enfin, d'autres éléments tels que le Cr, Cl, K, Mn ou Cu ont des rapports respectifs de variant de 0,4 à 0,9 indiquant qu'ils composent aussi bien le mode des particules fines que des particules grossières.

Minguillon *et al.* (2012) mettent en avant les mêmes conclusions lors de leur étude de la composition des PM sur deux sites distincts en Suisse : un site urbain à Zurich et un site rural à Payerne. Le rapport PM₁/PM₁₀ nous indique que les éléments d'origine minérale tels que Ca, Mg et Fe se trouvent plus spécifiquement dans le mode grossier de l'aérosol alors que les éléments tels que le Pb, As et Cd, caractéristiques d'émissions de procédés à haute température, constituent essentiellement la fraction fine de l'aérosol.

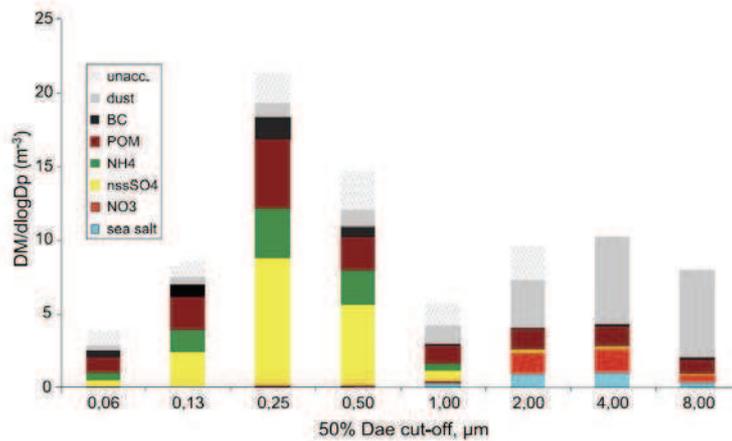
IV.4 Spéciation des éléments chimiques

La spéciation d'un élément définit la forme spécifique de cet élément en fonction de sa composition isotopique, de sa structure électronique, de son état d'oxydation, de sa présence sous forme de complexe et/ou de sa structure moléculaire. Elle a donc pour but d'aller plus loin que la simple détermination de la concentration totale d'un élément dans un échantillon, celle-ci ne donnant que peu d'informations sur la toxicité réelle de l'élément et sur ses modes de transfert. Il est donc important de déterminer sous quelle forme chimique celui-ci est présent. Alors que la composition chimique des aérosols naturels est relativement bien connue, la composition chimique des aérosols d'origine anthropique est beaucoup plus variable et complexe (Lammel et al., 2003).

Ainsi, les éléments majeurs se retrouvent notamment (Almeida et al., 2005; Oanh et al., 2010; Viana et al., 2006) sous forme de :

- composés organiques (acides carboxyliques, aldéhydes, HAP, dioxines...),
- composés inorganiques (oxydes, matière crustale [aluminosilicates]...), incluant les ions hydrosolubles (sodium, sulfates, ammonium, chlorures...).

Dans le cadre du programme ESCOMPTE, l'étude menée par Cachier *et al.* (2005) identifie la composition chimique globale des aérosols en fonction de leur taille sur un site péri-urbain à proximité de Marseille en juillet 2001. Les aérosols atmosphériques de cette région sont soumis à trois influences majeures : urbaine, industrielle et biogénique. La spéciation des aérosols a permis de caractériser la composition chimique des particules atmosphériques et de quantifier les espèces majeures telles que le carbone « suie », les composés organiques et les ions (sulfates et nitrates) (Figure 8). La proportion de ces espèces varient considérablement en fonction de la gamme de taille considérée.



Sea Salt : Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- ; *nssSO₄* : Non Sea Salt fraction of SO_4^{2-} ; *POM* : Particulate Organic Matter, *BC* : Black Carbon, *unacc* : unaccounted (non prise en compte)

Figure 8 : Composition chimique globale des aérosols en fonction de leur taille sur un site péri-urbain à proximité de Marseille en juillet 2001 (Cachier et al., 2005)

La fraction fine de l'aérosol est principalement constituée de carbone suie, de composés organiques, d'ions ammonium et de sulfates (non marins). Ces espèces sont principalement de nature anthropique. La fraction « grossière » de l'aérosol est quant à elle dominée par des sels marins (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^-), des ions nitrates et de composés inorganiques (dust).

Les éléments traces métalliques sont quant à eux présents, la plupart du temps sous forme d'oxydes ou associés aux composés majeurs organiques ou inorganiques (Cl^- , SO_4^{2-} , ...). Généralement, seules certaines formes chimiques d'un métal sont toxiques (Friedli et al., 2003). C'est le cas par exemple du chrome, dont les formes inorganiques présentent des effets radicalement différents selon son état d'oxydation. Le Cr(III) est un nutriment essentiel, alors que le Cr(VI) est particulièrement toxique (cancérogène de classe A) (Werner et al., 2006). La forme chimique d'un élément gouverne aussi son mode de transfert dans l'environnement. L'élément n'aura pas les mêmes propriétés physico-chimiques et n'aura donc pas la même solubilité ou réactivité. Dans le cas particulier des métaux, ces modes de transfert vont dépendre du degré d'oxydation dans lequel se trouve l'élément (Sholkovitz et al., 2009). Le fer est à cet égard un exemple révélateur. Il joue un rôle important dans le cycle biogéochimique du phytoplancton marin puisqu'il est un nutriment essentiel pour son développement (Boyd et al., 2007). Cependant, seul le Fe(II) est bioaccessible puisqu'il est beaucoup plus soluble que le fer (III) (Nico et al., 2009).

Choël *et al.* (2010) ont montré la variabilité de la spéciation des éléments métalliques (Fe, Mn, Zn) lors d'une étude des PM₁₀ (Sample B1) et PM_{2,5} (Sample B2) sur le littoral dunkerquois au cours d'un épisode de pollution industrielle (Figure 9). Ces métaux peuvent se trouver non seulement sous la forme d'oxydes simples (Fe, Mn, Zn) mais aussi sous forme d'oxydes mixtes (Fe-Mn, Fe-Zn, Mn-Zn). De plus, leur proportion relative varie selon la gamme de taille considérée.

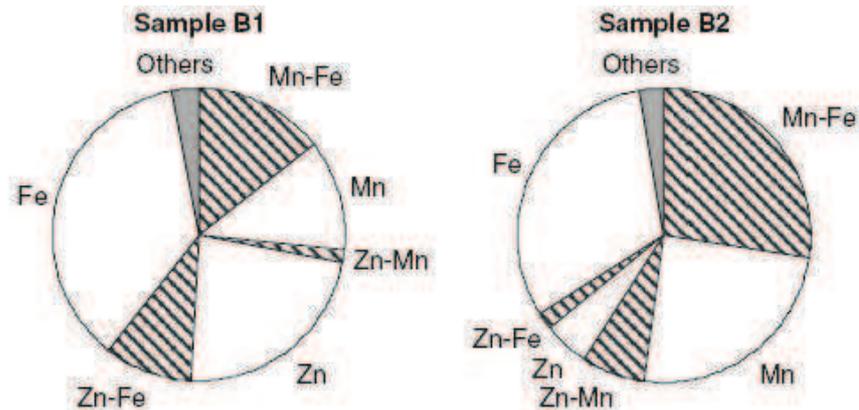


Figure 9 : Abondance relative des particules métalliques dans deux échantillons issus de la zone industrielle urbaine de Dunkerque (Choël et al., 2010)

V. Cycle de vie et évolutions physico-chimiques des aérosols atmosphériques

V.1 Cycle de vie

La Figure 10 présente les différentes étapes du cycle de vie (production, transformations physico-chimiques subies et élimination) de l'aérosol atmosphérique. L'aérosol primaire est émis directement dans l'atmosphère et son transport est conditionné par différents paramètres météorologiques (température, humidité relative, force et direction du vent...) (Holmes, 2007). Au sein du réservoir atmosphérique, de nombreuses réactions physico-chimiques, notamment en phase aqueuse ou gazeuse et liées à la dynamique des particules, conduisent à la formation d'aérosols secondaires. Les aérosols vont ensuite disparaître de l'atmosphère soit par dépôt sec, pour les plus grosses d'entre elles, soit par dépôt humide (lessivage) pour les plus fines (Seinfeld and Pandis, 1998).

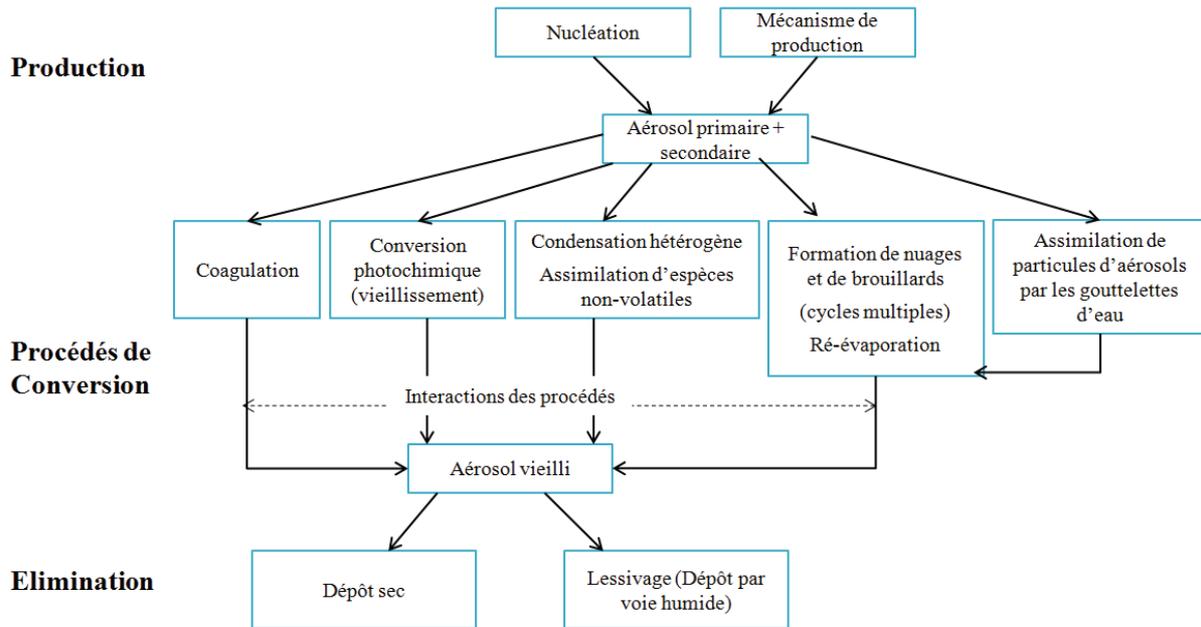


Figure 10 : Schéma du cycle de vie d'un aérosol atmosphérique

En ce qui concerne les particules anthropiques, le nombre de particules lié à la formation d'aérosols secondaires est beaucoup plus important que celui lié aux émissions primaires. En conséquence, de manière générale, les émissions globales de particules naturelles sont d'origine primaire alors que les émissions globales de particules anthropiques sont d'origine secondaire (Querol et al., 2001).

Les propriétés physico-chimiques des aérosols sont par ailleurs susceptibles d'évoluer très rapidement puisque de nombreuses transformations chimiques et physiques se produisent lors du transport des particules dans la basse troposphère (Bates et al., 2008). La composition des particules prises individuellement va donc dépendre de leur origine et des processus de vieillissement atmosphérique subis (Figure 10 : coagulation, condensation-évaporation, réactions chimiques) (Zimmer, 2002). L'abondance des composés traces de la troposphère est donc affectée par les réactions hétérogènes et autres processus multiphasiques (Jacobson and Seinfeld, 2004).

Les vitesses de ces processus sont à l'heure actuelle encore mal connues, mais on peut estimer qu'après quelques heures tout au plus, les nanoparticules primaires se retrouvent sous la forme d'agrégats, plus ou moins homogènes, dans la gamme 100nm à 1µm (Holmes and Miller, 2004).

V.2 Evolutions physico-chimiques des particules

La Figure 11 reprend les principales transformations physico-chimiques subies par les particules atmosphériques au cours de leur transport (Whitby and McMurry, 1997).

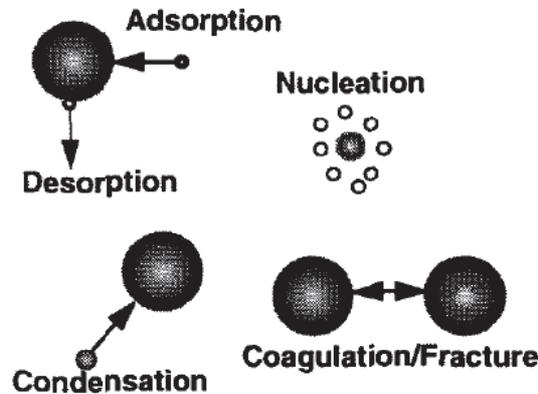


Figure 11 : Transformations physico-chimiques subies par l'aérosol lors de son transport atmosphérique (Whitby and McMurry, 1997)

Le phénomène de nucléation, qui se produit sous l'effet de réactions chimiques ou physiques (interactions électrostatiques) ou sous l'effet de la température, conduit à des particules fines d'environ 10nm de diamètre (Stortini et al., 2009). La croissance de ces particules est ensuite assurée par trois processus (Figure 11) : (i) la coagulation, qui résulte de chocs entre les particules, (ii) la croissance par condensation d'espèces gazeuses et (iii) la coalescence de microgouttelettes dans le cas d'aérosols liquides (Moore et al., 2007). Par ailleurs, l'adsorption de particules pré-existantes dans l'atmosphère peut se produire en parallèle de ses réactions.

V.2.1 *Processus de formation des aérosols secondaires*

La nucléation de particules solides ou liquides à partir de précurseurs gazeux ou ioniques est le mécanisme de base de la formation de nouvelles particules dans l'atmosphère (Delmas et al., 2005). Les particules ainsi formées sont de taille nanométrique (Stortini et al., 2009). La plupart des réactions de formation de ces particules impliquent des réactions d'oxydation. En effet, de nombreuses espèces chimiques telles que l'ozone ou les radicaux hydroxyles confèrent un caractère oxydant à l'atmosphère (Delmas et al., 2005). Ces réactions entraînent la conversion des gaz en produits oxydés. Lorsque suffisamment de composés faiblement volatils sont produits, la saturation est atteinte et les particules commencent à se former. De

nombreux facteurs tels que l'âge de l'aérosol et la concentration des gaz environnants influencent la formation de ces nouvelles particules (Holmes, 2007).

On distingue deux principaux processus de nucléation des phases gazeuses (Delmas et al., 2005) : la nucléation homogène et la nucléation hétérogène.

V.2.1.a La nucléation homogène

La nucléation homogène correspond à la formation de nouvelles particules solides ou liquides (inférieures à 100nm) à partir d'une phase gazeuse. Elle peut être homo-moléculaire (impliquant une seule espèce gazeuse) ou hétéro-moléculaire (impliquant plusieurs espèces gazeuses).

Celle-ci se produit lors de la sursaturation de la phase gaz. Le degré de sursaturation d'un gaz A dans une masse d'air à la température T est décrit par le rapport de saturation S (Delmas et al., 2005) :

$$S = \frac{P_A}{P_{sat,A}(T)}$$

où P_A est la pression de vapeur du gaz A et $P_{sat,A}(T)$ la pression de vapeur saturante de A en équilibre avec sa phase liquide à une température T.

Lorsque que le rapport de saturation S est supérieur à 1, les molécules qui co-existent sous forme de molécules indépendantes, vont participer à la formation d'agrégats moléculaires. Lorsque la sursaturation atteinte est suffisamment élevée, ces agrégats atteignent une taille critique¹ à partir de laquelle ils vont alors croître de manière importante et former une nouvelle phase. Le taux de nucléation est défini comme le nombre de particules dépassant la taille critique par unité de temps (Delmas et al., 2005).

Ces processus sont décrits physiquement par la théorie de la nucléation homogène, fondée sur des considérations thermodynamiques, pour faire apparaître l'enthalpie libre de formation ΔG_i d'une particule à partir de i molécules d'un gaz. ΔG_i est la différence entre l'enthalpie libre de la particule formée G_{part} et l'enthalpie libre des i molécules de gaz G_{vap} :

$$\Delta G_i = G_{part} - G_{vap}$$

¹ La taille critique des agrégats est atteinte lorsque la vitesse de croissance de la particule est égale à sa vitesse d'évaporation. Les particules ayant une taille supérieure à la taille critique croissent spontanément vers une taille macroscopique tandis que les particules qui ont une taille inférieure ont tendance à s'évaporer.

La transformation gaz-particules n'est thermodynamiquement possible que si $\Delta G_i < 0$. On peut alors exprimer ΔG_i de la manière suivante (Curtius, 2006):

$$\Delta G_i = \underbrace{-\frac{4\pi}{3} \times \frac{k_B T \ln S}{v_l} r_p^3}_{G_{\text{vap}}} + \underbrace{4\pi\sigma r_p^2}_{G_{\text{part}}}$$

Où $\frac{4\pi}{3} r_p^3$ est le volume du noyau formé à partir des molécules de volume v_l et $-k_B T \ln S$ est l'enthalpie libre de formation d'une molécule de i (avec k_B la constante de Boltzmann, T la température et S le rapport de saturation)

Où σ est la tension superficielle de l'aérosol de rayon r_p formé

La Figure 12 décrit la variation d'enthalpie libre nécessaire à la formation d'un aérosol de rayon r par nucléation homogène, pour une vapeur sursaturée. ΔG_i augmente avec l'accroissement de l'enthalpie libre de formation de surface jusqu'à ce que la diminution d'enthalpie libre de création de volume devienne prépondérante (Curtius, 2006).

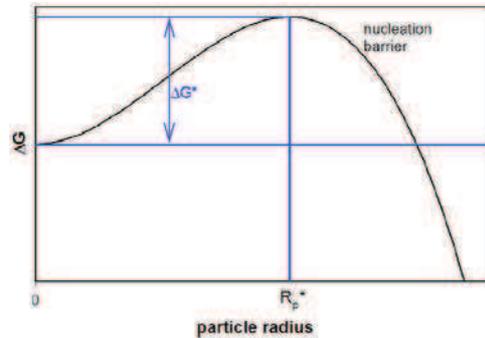


Figure 12 : Variation d'enthalpie libre nécessaire à la formation d'un aérosol de rayon r par nucléation homogène, pour une vapeur sursaturée $S > 1$ (Curtius, 2006)

ΔG_i est maximale pour un rayon critique r^* obtenu lorsque la dérivée de ΔG_i par rapport à r est nulle. Il s'agit de l'équation de Kelvin (Delmas et al., 2005) :

$$r^* = \frac{2\sigma v_l}{k_B T \ln S}$$

On obtient alors l'énergie de formation critique ΔG_i^* :

$$\Delta G_i^* = \frac{4}{3} \pi \sigma (r^*)^2$$

Dans une atmosphère homogène constituée principalement d'une seule espèce chimique, la vitesse de nucléation est très faible. La nucléation homogène homo-moléculaire est rarement un mécanisme prépondérant dans la transformation « gaz-particules ». Elle n'intervient que dans des conditions très spécifiques, par exemple lors du refroidissement de certains gaz suite à un processus de combustion (Delmas et al., 2005). La nucléation homogène bimoléculaire est quant à elle beaucoup plus efficace mais n'est pas prépondérante, excepté le cas du système eau-acide sulfurique (Holmes, 2007). L'acide sulfurique se forme très facilement car SO_2 , qui est le précurseur, est très soluble dans l'eau. SO_2 se transforme ensuite en SO_3 par oxydation en phase aqueuse. La nucléation de ce système « eau-acide sulfurique » est particulièrement favorisée par le fait qu'en présence de vapeur d'eau, l'acide sulfurique est facilement hydraté et se trouve à plusieurs stades d'hydratation : $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})$, $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_3$... Il résulte de cette propriété que, même dans une atmosphère dont l'humidité relative est inférieure à 100%, de très petites quantités d'acide sulfurique sont suffisantes pour induire la nucléation (Delmas et al., 2005). Enfin, la nucléation homogène trimoléculaire est la plus fréquente, notamment celle incluant comme troisième espèce l'ammoniac NH_3 . L'ammoniac est un des composés azotés, émis dans l'atmosphère, lors des transformations microbiennes qui accompagnent le cycle de l'azote dans le sol. Il provient principalement de l'utilisation d'engrais dans l'agriculture et de l'intensification des pratiques d'élevage. Celui-ci est abondant dans la troposphère et augmente considérablement le taux de nucléation de l'acide sulfurique (Weber et al., 1998) en diminuant sa tension de vapeur saturante. C'est pourquoi le sulfate d'ammonium qui résulte de cette réaction est particulièrement abondant dans l'atmosphère (Holmes, 2007).

V.2.1.b La nucléation hétérogène

Contrairement à la nucléation homogène, la nucléation hétérogène requiert la présence d'un support solide ou liquide favorisant la nucléation. Dans la majeure partie des cas, ce support est constitué de particules pré-existantes dans l'atmosphère (taille moyenne $> \mu\text{m}$). Les gaz mis en jeu sont essentiellement des COSV (composés organiques semi-volatils) possédant donc une faible pression de vapeur (Holmes, 2007). Compte tenu de la richesse en particules des polluants émis par l'industrie, c'est vraisemblablement ce mécanisme qui sera prépondérant dans notre cas.

La théorie de la nucléation hétérogène est très similaire à celle de la nucléation homogène. Elle fait cependant apparaître outre la tension de surface entre liquide et vapeur (σ_{LV}), des énergies supplémentaires telles que les tensions de surface entre liquide et solide (σ_{LS}) et solide et vapeur (σ_{SV}) (Figure 13) (Delmas et al., 2005).

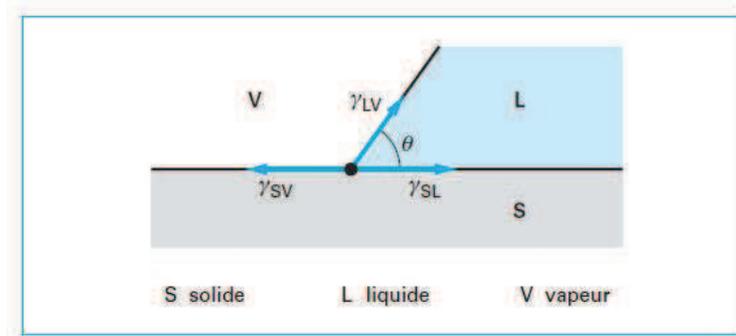


Figure 13 : Energies supplémentaires mises en jeu lors de la formation d'une gouttelette sur une surface solide (Quere, 2003)

L'énergie correspondante ($\Delta G_{\text{hétéro}}$) nécessaire pour former une gouttelette de rayon r s'écrit donc de la manière suivante (Delmas et al., 2005) :

$$\Delta G_{\text{hétéro}} = -V_{(\theta,r)} \frac{k_B T \ln S}{v_l} + A_{LV(\theta,r)} \sigma_{LV} + A_{LS(\theta,r)} (\sigma_{LS} - \sigma_{SV})$$

où $V_{(\theta,r)}$ est le volume de la calotte sphérique et A_{LV} , A_{LS} sont respectivement la surface de la calotte sphérique et la surface de l'interface solide-liquide créée. De même que pour la nucléation homogène, la nucléation hétérogène est spontanée à partir d'un noyau critique de rayon r^* et d'une sursaturation S .

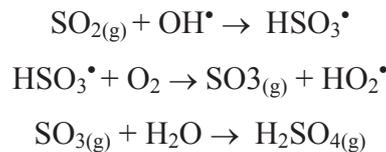
Actuellement, les modèles ne permettent pas de prévoir dans quelles conditions la nucléation hétérogène est favorisée par rapport à la nucléation homogène. La présence de particules préexistantes dans le milieu gazeux, ce qui est notre cas, implique théoriquement que les gaz condensent préférentiellement à la surface de ces particules plutôt que de nucléer sur eux-mêmes (Boulon et al., 2010). Seules les atmosphères peu chargées en particules préexistantes, relativement à la quantité de gaz condensables, sont propices à la nucléation homogène de nouvelles particules (Delmas et al., 2005).

V.2.1.c Exemples : Formation des sulfates et des nitrates

Selon Curtius (2006), bien qu'il existe des centaines de composés dans l'atmosphère, trois types de composés sont majoritairement impliqués dans le processus de conversion « gaz-particule » : les composés à base de soufre, ceux à base d'azote et les composés organiques (Boubel et al., 1994). Dans le cadre de notre étude, la source industrielle étudiée génèrent a priori peu de composés organiques, c'est pourquoi nous nous intéressons plus particulièrement à la formation de sulfates et de nitrates. H₂SO₄, du fait de sa tension de vapeur faible peut subir des nucléations homogènes aux concentrations atmosphériques habituelles, contrairement à HNO₃ (tension de vapeur relativement élevée).

Formation des sulfates

La formation d'acide sulfurique H₂SO₄ résulte de l'oxydation de SO₂. En phase gazeuse, de nombreux oxydants sont susceptibles d'intervenir, mais la réaction avec O₂ mettant en jeu le radical OH• est dominante avec une cinétique de réaction plus importante (Stockwell and Harrison, 1983).



La vitesse d'oxydation du dioxyde de soufre dépend principalement de la concentration en radical hydroxyle qui se forme par voie photochimique. Les concentrations, faibles la nuit, augmentent de façon notable le jour pour atteindre un pic au milieu de la journée (Kulmala and Kerminen, 2008). La Figure 14 illustre ces propos. Les concentrations en gaz d'acide sulfurique et en nanoparticules de diamètre compris entre 2,7 et 4 nm ont été mesurées au cours d'un épisode de nucléation à Idaho Hill, Colorado en 1993.

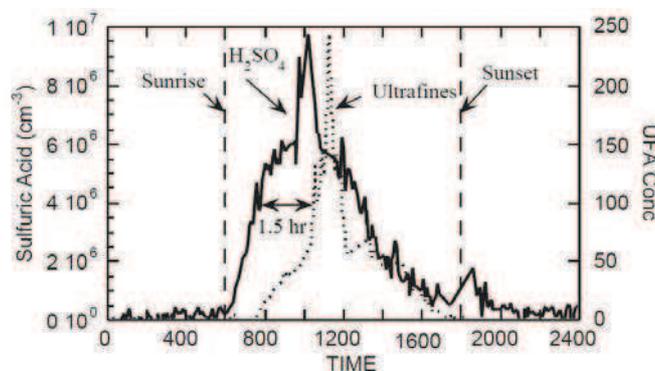
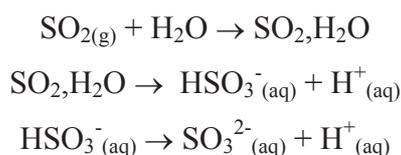


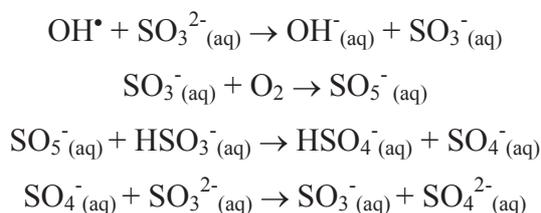
Figure 14 : Evolution de la concentration en H₂SO₄ et en nanoparticules (2,7-4nm) au cours d'un épisode de nucléation à Idaho Hill, Colorado le 21 septembre 1993 (Kulmala et al., 2004b)

La concentration en H_2SO_4 augmente immédiatement après le lever du soleil et atteint son maximum un peu avant 12h. La concentration en particules ultrafines suit la même évolution avec un décalage d'une heure et demi. Le rôle de l'acide sulfurique lors de la nucléation des particules est donc bien mis en évidence. La concentration varie également en fonction de la saison et de la latitude et est proportionnelle à l'ensoleillement (Seinfeld and Pandis, 1998).

En phase aqueuse, le dioxyde de soufre gazeux, très soluble dans l'eau (constante de Henry élevée), s'ionise de la façon suivante :

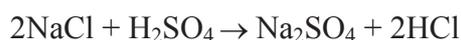


L'oxydation en phase aqueuse de SO_2 est proportionnelle à l'importance de la couverture nuageuse et, en période hivernale, est favorisée dans les basses et moyennes couches de l'atmosphère où les nuages sont plus abondants. Une fois SO_2 dissous dans l'eau, celui-ci sera oxydé par du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 dissous, de l'ozone O_3 ou de l'oxygène O_2 . Le mécanisme d'oxydation de SO_2 par O_2 par exemple, est le suivant :



La réaction avec H_2O_2 est très rapide mais limitée par la quantité de H_2O_2 en présence. La réaction avec O_2 est catalysée, quant à elle, par la présence de métaux tels que le fer ou le manganèse (Prospero et al., 1983). Etant donné la nature des particules émises par l'industrie étudiée, cette réaction sera donc vraisemblablement prépondérante. De plus, elle dépend très fortement du pH, de même que la réaction avec O_3 . Ainsi pour un $\text{pH} < 4,5$, la réaction avec H_2O_2 est prépondérante. Dans les masses d'air polluées, affichant des teneurs moins importantes en H_2O_2 , ce sont les réactions avec O_2 et O_3 qui prédominent (Finlayson-Pitts and Pitts, 1999). Ces réactions d'oxydation (de S(IV) à S(VI)) transforment donc l'acide sulfureux (acide faible) en acide sulfurique (acide fort), ce qui contribue de façon notable à l'acidité des pluies (Boubel et al., 1994).

Enfin, les réactions d'oxydation de SO_2 en phase particulaire et en absence d'eau sont mal connues. Le sulfate obtenu à partir de l'oxydation de SO_2 est initialement sous forme de H_2SO_4 gazeux. L'acide sulfurique ainsi formé réagit ensuite pour donner des particules de sulfates par nucléation homogène ou hétérogène. La présence d'ammoniac dans la troposphère conduit par exemple à des processus de neutralisation puis à la formation de NH_4HSO_4 et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Sturges and Harrison, 1989). En atmosphère marine ou côtière par exemple, H_2SO_4 est transformé en particules de sulfate de sodium par réaction avec NaCl (Ten Brink, 1998).



A l'échelle globale, l'oxydation des gaz naturels tels que H_2S , CS_2 et COS est également non négligeable dans les bilans de formation de sulfates atmosphériques.

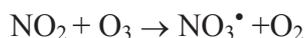
Formation des nitrates

La formation de nitrates (d'ammonium par exemple) résulte principalement de l'oxydation du dioxyde d'azote NO_2 en acide nitrique HNO_3 . De même que précédemment, la réaction avec le radical OH^\bullet est prépondérante, notamment en période diurne.



La cinétique de cette réaction est nettement supérieure à celle se produisant avec SO_2 .

En période nocturne, les concentrations en radicaux OH^\bullet diminuent et d'autres mécanismes sont favorisés tels que la réaction de NO_2 avec O_3 pour former le radical NO_3^\bullet (Finlayson-Pitts and Pitts, 1999).

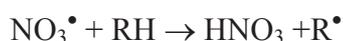


Le radical NO_3^\bullet instable, est ensuite transformé par les mécanismes principaux suivants :

- 1- Réaction du radical NO_3^\bullet avec NO_2 pour donner N_2O_5 puis réaction avec H_2O pour donner HNO_3 :

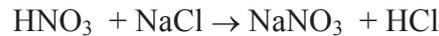


- 2- Elimination avec les COV (composés organiques volatils) tels que les aldéhydes :



L'acide nitrique ainsi formé réagit ensuite pour donner des particules de nitrates par nucléation homogène ou hétérogène. En atmosphère marine ou côtière, par exemple, HNO_3

est transformé en particules de nitrate de sodium par réaction avec les particules de NaCl (Ten Brink, 1998).



Cette réaction, irréversible, libère l'acide chlorhydrique qui contribue également à l'acidité des pluies. Enfin, NH_3 réagit de façon réversible avec HNO_3 et HCl pour former respectivement les sels d'ammonium NH_4NO_3 et NH_4Cl (Allen et al., 1989).

V.2.2 Croissance des particules par évolutions physico-chimiques

Les particules résultant de la conversion gaz-particules ont une taille initiale de l'ordre du nanomètre mais qui augmente rapidement par des processus de condensation et de coagulation (Kuang et al., 2010).

V.2.2.a La coagulation

Du fait du mouvement brownien², les particules migrent en permanence dans l'atmosphère et peuvent entrer en collision avec d'autres. Un certain nombre de ces collisions conduit à un agglomérat de particules aboutissant à la formation de particules de taille plus grande. Ce phénomène se produit essentiellement lorsqu'on se trouve en présence d'une suspension de particules à une forte concentration dans un gaz (Renoux and Boulaud, 1998). La vitesse de coagulation dépend de la composition des particules, de la vitesse de leurs mouvements et de la surface spécifique de chaque particule (Holmes, 2007).

En régime turbulent, les fluctuations de vitesse au sein du fluide peuvent influencer sur le mouvement des particules, conduisant à deux mécanismes. Le premier est la coagulation par diffusion turbulente : les plus petites particules suivent les fluctuations aléatoires de vitesse dans le fluide ; deux particules se trouvant dans deux tourbillons voisins peuvent donc entrer en collision. Le second mécanisme est la coagulation turbulente inertielle : deux particules de masse volumique supérieure à celle du fluide et de taille (masse) différente auront des temps de réponse différents à une fluctuation rapide de la vitesse du fluide, ce qui permet la collision

² Le mouvement brownien est une description mathématique du mouvement aléatoire d'une « grosse » particule immergée dans un fluide et qui n'est soumise à aucune autre interaction que des chocs avec les « petites » particules du fluide environnant.

(Renoux and Boulaud, 1998). Cependant une très grande proximité ou un choc entre particules n'entraîne pas nécessairement la coagulation des particules concernées. Un coefficient appelé efficacité de collision rend compte de ce fait. D'autres facteurs peuvent également favoriser la coagulation entre les particules telles que les forces coulombiennes (forces électrostatiques) entre des particules chargées ou les forces hydrodynamiques qui diminuent le taux de coagulation lié à l'incompressibilité du fluide à proche distance (Holmes, 2007).

En physique des aérosols, la coagulation est d'une importance capitale car en fait, elle régit le comportement, l'évolution et la disparition d'un nuage particulaire. Dans le cas de l'aérosol atmosphérique, le mode « accumulation », centré sur quelques centaines de nanomètres provient en grande partie de la coagulation des particules ultrafines issues du mode de « nucléation-condensation », centré sur quelques dizaines de nanomètres (Kittelson, 1998).

V.2.2.b La condensation

L'augmentation de la taille des aérosols particuliers par condensation est le mécanisme physique le plus important pouvant se produire entre les gaz et les aérosols dans l'atmosphère. Ce processus nécessite une phase vapeur sursaturée en présence de particules jouant le rôle de noyaux de condensation (Kulmala et al., 2004b). Cependant les condensations de gaz qui s'en suivent sur ces particules nouvellement formées peuvent également conduire à des transformations chimiques, à savoir des changements au niveau de leur composition et de leur taille. Le processus de condensation est donc similaire à celui de la nucléation hétérogène, toutefois d'une part les gaz impliqués dans la condensation sont différents de ceux intervenant dans la nucléation (tel que cela a été observé dans les forêts boréales (Kulmala et al., 2004a) et d'autre part le noyau solide initiant le processus est de taille différente ($< \mu\text{m}$).

La condensation est souvent simultanée au phénomène de coagulation. Cependant, ce processus permet le grossissement de la population sans diminution du nombre de particules. Le phénomène de condensation va dépendre également de la taille des particules (Levdandsky et al., 2010). Le taux de molécule de gaz condensant à la surface d'une particule est proportionnel à son diamètre mais aussi au coefficient de diffusion du gaz ainsi qu'au nombre de molécule de gaz présentes dans l'atmosphère. Le gaz le plus abondant dans l'atmosphère est la vapeur d'eau, son interaction avec les aérosols conduit donc à la formation de nuages et

de brouillards (Holmes, 2007). La vapeur d'eau se condense de préférence sur les particules hygroscopiques telles que les sulfates d'ammonium et de calcium et les composés organiques. La capacité des particules atmosphériques à se comporter comme des noyaux de condensation nuageuse résulte donc, notamment, de leur composition chimique

De nombreux cycles de condensation et d'évaporation interviennent au niveau des particules au sein des nuages avant que les gouttes susceptibles de subir une précipitation sous l'effet de leur masse soient formées, ce qui affecte la taille et la composition élémentaire des aérosols (Seinfeld and Pandis, 1998).

V.2.3 Etude de cas dans l'environnement

L'observation des phénomènes de formation et de grossissement des particules atmosphériques a déjà fait l'objet de nombreux cas d'études dans l'environnement.

L'étude de l'oxydation du SO₂, par exemple, en acide sulfurique gazeux a déjà fait l'objet de nombreuses observations et les constantes de vitesses associées à ces mécanismes de réaction sont aujourd'hui bien connues. Son taux d'oxydation moyen est 0,5%/h en hiver et de 1-3%/h en été. Cependant celui-ci peut être beaucoup plus important dans certaines zones comme à Budapest en Hongrie, par exemple, où des taux d'oxydation du SO₂ de 30%/h ont été observés (Finlayson-Pitts and Pitts, 1999; Seinfeld and Pandis, 1998).

Par ailleurs, la formation de nanoparticules par nucléation a fait l'objet d'observations notamment en troposphère libre (Weber et al., 2001), au sein de forêts boréales (Vehkamaki et al., 2004), ou encore en environnement marin (Lee et al., 2008; O'Dowd et al., 1999). Le Tableau 2 reprend les taux de formation et de grossissement moyens des particules, mesurés au cours de ces études.

Références	Site étudié	Influence	diamètre des particules (nm)	Taux de formation des particules	Taux de grossissement des particules
Weber <i>et al.</i> (2001)	Christmas Island et Tahiti (pacifique central)	Atmosphère marine contrôlée	3-4 nm	$2.10^{-3} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	/
Vehkamaki <i>et al.</i> (2004)	Värriö (Laponie) – 250 km du cercle polaire arctique	Forêts boréales	8 nm	$0,1 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	0,5-10 nm/h
O'Dowd <i>et al.</i> (1999)	Mace Head station - Galway (Irlande)	Environnement côtier	< 5nm	$10^7 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ (concentration vapeur condensable : 5.10^7 cm^{-3})	/
Lee <i>et al.</i> (2005)	KGAWC station – Seoul (Corée)	Environnement côtier	10 - 487 nm	/	1,0-15,7 nm/h (cold season)

Tableau 2 : Taux de formation et taux de grossissement moyens des particules en troposphère libre, au sein des forêts boréales et en environnement marin

Quelques études se sont également concentrées sur l'environnement continental (Moore et al., 2007; Woo et al., 2001; Wu et al., 2008) ou côtier (Fernandez-Camacho et al., 2010; Perez et al., 2010; Pey et al., 2008; Rodriguez et al., 2008) sous influence urbaine. Le Tableau 3 reprend les principales observations faites au cours de ces études.

Références	Site étudié	Influence	diamètre des particules	Observations
Woo <i>et al.</i> (2001)	Atlanta (Etats-Unis)	Urbaine	3 nm - 2 μm	Concentration en particules maximum la semaine et non le week-end - Evénements de nucléation lorsque le rayonnement solaire est maximum - phénomènes de nucléation corrélés à la concentration en SO_2
Moore <i>et al.</i> (2007)	Los Angeles (Etats-Unis)	Urbaine	< 180 nm	Evénements de nucléations se produisent avant le pic de concentration d'ozone - autres mécanismes prépondérants liés à une température élevée (30-35°C)
Wu <i>et al.</i> (2008)	Pékin (Chine)	Urbaine	3 nm - 10 μm	Evénements de nucléation corrélés à la densité du trafic automobile - Taux de grossissement des particules maximum en été
Pey <i>et al.</i> (2008)	Barcelone (Espagne)	Urbaine	13-80 nm	Evénements de nucléation corrélés à la densité du trafic automobile et aux conditions météorologiques (max en été)
Rodriguez <i>et al.</i> (2008)	Santa Cruz- (Ténériffe : Iles canaries)	Env. côtier + influence urbaine	>3 nm	Formation de particules secondaires corrélée à la photo-oxydation de gaz précurseurs
Fernandez <i>et al.</i> (2010)	Huelva - Andalousie (Espagne)	Env. côtier + influence urbaine	< 100nm	Evénements de nucléation corrélés aux activités photochimiques et aux concentrations en O_3 et SO_2
Perez <i>et al.</i> (2010)	Barcelone (Espagne)	Urbaine	PM_1 , $\text{PM}_{2,5}$ et PM_{10}	Variabilité journalière influencée par le trafic automobile et la météorologie - Evénements de nucléation lorsque l'intensité solaire et la concentration en ozone sont maximum

Tableau 3 : Observations de phénomènes de nucléation en environnement continental ou côtier sous influence urbaine

Les taux de formation et de grossissement des particules n'ont pu être calculés précisément. En effet, en atmosphère urbaine, la matrice atmosphérique est beaucoup plus complexe et de nombreux paramètres sont à prendre en compte dans ce calcul. Des mesures atmosphériques ont montré que le taux de formation des particules de 3nm de diamètre varie typiquement entre 1 et 70 $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Le taux de grossissement des particules fraîchement émises, est quant à lui, de l'ordre de 1 à 20 nm/h à température ambiante avec des valeurs bien plus importantes en été (Kulmala et al., 2004b; Yue et al., 2010).

Toutefois, l'ensemble de ces observations est difficilement comparable avec les phénomènes susceptibles de se passer au sein même d'un panache d'émission industriel. En effet, le milieu riche en polluants (concentrations en SO_2 , NO_x et COV élevées) que constitue le panache de fumées favorise ces réactions, ainsi que le fort gradient de température subit lors de la transition de l'émission à l'atmosphère ambiante.

VI. Transport et dispersion des aérosols atmosphériques

Une fois émises dans l'atmosphère, les particules vont non seulement évoluer physiquement et chimiquement mais également être dispersées et transportées. Ces phénomènes sont dépendants des conditions météorologiques (vitesse et direction du vent, ensoleillement, température, humidité relative...) ainsi que des paramètres de dynamique atmosphérique (stabilité de l'atmosphère, hauteur de la couche limite, phénomène de brises de mer...).

Afin de mieux appréhender ces phénomènes, il convient donc de définir quelques notions de dynamique atmosphérique telles que la structure de la couche limite atmosphérique (CLA), la capacité de mélange de la CLA et le phénomène de brise de mer, régulièrement rencontré sur le littoral dunkerquois.

VI.1 Structure de la couche limite atmosphérique

La couche limite atmosphérique (CLA), située entre le sol et la troposphère libre, est le domaine de la troposphère où l'homme exerce ses activités. Il en modifie la composition et la structure par son action (émissions industrielles, trafic routier...). Elle correspond aussi à la région de l'atmosphère où nous respirons.

La couche limite atmosphérique est également définie comme étant la zone de l'atmosphère où l'écoulement du fluide est directement influencé par l'interaction avec la surface terrestre. Les polluants émis y sont transportés et dispersés verticalement par convection ou par turbulence mécanique et ce, dans un intervalle de temps d'une heure environ (Seibert et al., 2000). Les caractéristiques de la CLA jouent donc un rôle prépondérant dans la dispersion et le transport des polluants. Il s'agit d'une couche très fine dont l'épaisseur varie considérablement au cours d'une journée, typiquement d'une altitude de 100m à 1 ou 2km dans nos régions. La structure et la dynamique spatio-temporelle de la CLA sont en général complexes. En effet, son évolution dépend du cycle journalier de réchauffement et de refroidissement de la surface terrestre mais également de la nature du sol et de la topographie. Toutefois, la structure et l'évolution de la CLA en période anticyclonique sont bien connues (Figure 15) : on observe une couche de surface surmontée la journée, d'une couche de mélange convective et la nuit, d'une couche limite stable et d'une couche résiduelle.

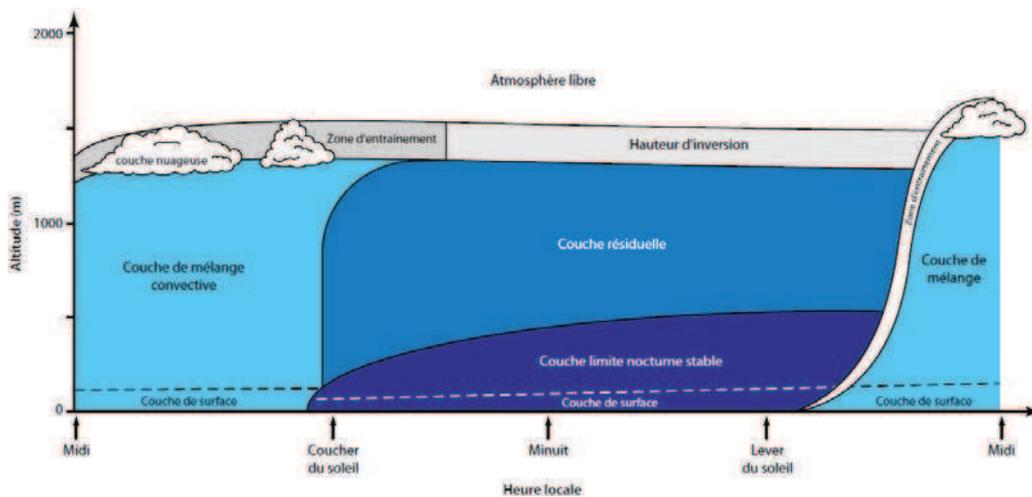


Figure 15 : Evolution schématique de la couche limite atmosphérique (Stull, 1988)

VI.2 Capacité de mélange de la CLA

La stabilité atmosphérique est un paramètre qui permet de définir l'état turbulent de l'atmosphère et donc sa capacité de mélange. Les classes de stabilité atmosphérique sont évaluées au moyen de la méthode Pasquill. Cette méthode estime la stabilité atmosphérique sur la base d'observations à la surface incluant : la vitesse du vent, le rayonnement solaire et/ou le plafond nuageux. Le Tableau 4 permet de déterminer la classe de stabilité atmosphérique en fonction de ces paramètres.

Wind speed (m s ⁻¹)	Daytime ^a incoming solar radiation (W m ⁻²)				Within 1 h before sunset or after sunrise ^b	Nighttime cloud amount (oktas)		
	(m s ⁻¹) strong (>600)	Moderate (300-600)	Slight (<300)	Overcast		0-3	4-7	8
≤ 2.0	A	A-B	B	C	D	F or G ^c	F	D
2.0-3.0	A-B	B	C	C	D	F	E	D
3.0-5.0	B	B-C	C	C	D	E	D	D
5.0-6.0	C	C-D	D	D	D	D	D	D
> 6.0	C	D	D	D	D	D	D	D

Tableau 4 : Tableau de détermination des classes de stabilité atmosphérique (Mohan and Siddiqui, 1998)

Six classes de stabilité atmosphériques sont ainsi définies : A (très instable), B (instable), C (légèrement instable), D (neutre), E (légèrement stable), F (stable).

La capacité de mélange et la hauteur de la couche limite vont donc dépendre de cette stabilité atmosphérique et sont donc fonction de la turbulence d'origine mécanique et thermique qui en résulte. Le cisaillement du vent en surface génère mécaniquement une turbulence qui dépend de la vitesse du vent et des caractéristiques du site (nature et rugosité). Plus la vitesse augmente, plus la turbulence engendrée par le cisaillement du vent avec le sol rugueux est élevée. Le réchauffement du sol, pendant une journée ensoleillée, génère en plus une turbulence issue des échanges thermiques entre la surface et l'air environnant. En absence de rayonnement solaire, la turbulence d'origine mécanique domine. La turbulence thermique augmente donc les capacités de mélange de la CLA.

Son intensité est classiquement mesurée par l'énergie cinétique turbulente (TKE : Turbulent Kinetic Energy). On peut définir l'énergie cinétique turbulente comme la moyenne de l'énergie cinétique instantanée (Stull, 1988) :

$$\frac{TKE}{m} = \frac{1}{2} \overline{[(u')^2 + (v')^2 + (w')^2]} = \bar{e}$$

Avec (u', v', w') les écart-types associés aux vitesses moyennes du vent dans les 3 directions, \bar{e} l'énergie cinétique moyenne et m la masse (densité de l'atmosphère).

Le terme (TKE/m) est donc égal à la moitié de la somme de la variance des 3 composantes du vent. Une TKE élevée est associée à une forte turbulence tandis qu'une TKE idéalement nulle traduit un écoulement laminaire.

VI.3 Brise de mer : phénomène météorologique local

Dans le cas particulier d'un milieu côtier, les épisodes de brises de mer pourront avoir un impact prépondérant sur la redistribution verticale des particules, comme c'est le cas notamment sur le littoral dunkerquois. Ce phénomène peut être responsable notamment d'épisodes ponctuels de pollution en empêchant la dispersion des polluants (Rimetz-Planchon et al., 2008).

La circulation de la brise de mer est générée en situation ensoleillée et par vent faible, par la différence de température entre la mer et la terre plus chaude. Un gradient de température est créé produisant un gradient de pression entre la mer et la terre entraînant la propagation d'un courant d'air marin vers la terre. L'intensité de la brise dépend principalement du gradient thermique établi. Comme l'illustre le cas idéal présenté sur la Figure 16, la brise de mer est constituée d'un front séparant l'air marin de l'air continental, suivi d'une tête de brise où règne une forte turbulence et du courant de brise constitué de l'air marin (Nakane and Sasano, 1986).

La brise de mer peut s'étendre horizontalement plus ou moins loin vers l'intérieur des terres (20-200km). Lorsque la masse d'air marine se déplace de la surface froide de la mer vers la surface plus chaude de la terre, une couche convective se forme. Cette couche convective, plus froide que son environnement, est appelée couche limite interne thermique (TIBL). La hauteur de la TIBL croît progressivement de la côte vers l'intérieur des terres. La formation de cette couche entraîne une réduction de la hauteur du mélange des polluants et les piège dans une couche peu épaisse. Un courant de retour en direction de la mer peut se développer au dessus du courant de brise créant une zone de cisaillement où l'écoulement change de direction allant de la terre vers la mer (Finkele et al., 1995; Skakalova et al., 2003).

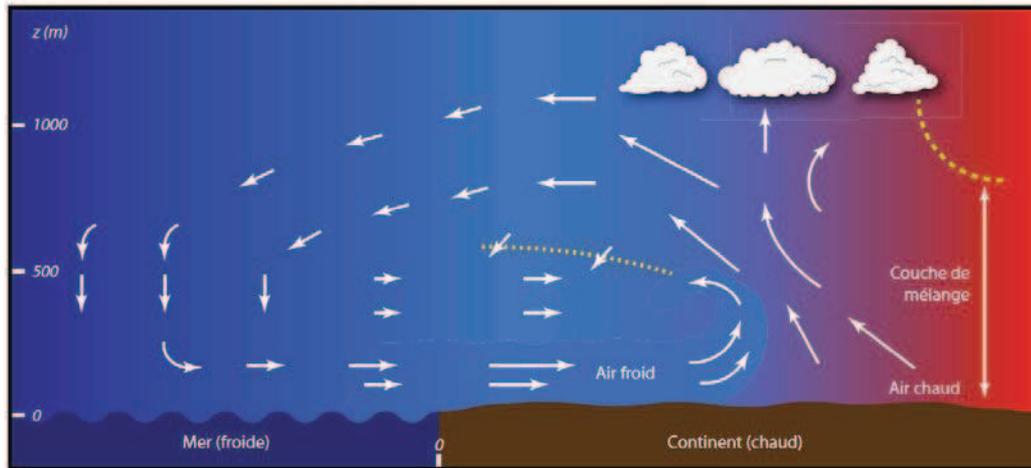


Figure 16 : Schéma représentatif d'une structure idéale de brise de mer (Stull, 1988)

VII. Mise en perspective : Les particules fines d'origine métallurgique

Les études portant sur la caractérisation des propriétés physico-chimiques et l'évolution des particules fines émises par l'industrie métallurgique sont relativement peu nombreuses.

On peut trouver d'une part quelques études menées au sein même des conduits de cheminées, concernant par exemple l'identification à la source des particules émises (Tsai et al., 2007a), l'efficacité des systèmes de filtration installés en amont de la cheminée (Ahn and Lee, 2006; Sammut et al., 2010) ou encore l'effet de la variation de paramètres ajustables du procédé industriel (Ferge et al., 2004; Gieré et al., 2006). Par ailleurs, plusieurs études portant sur l'air intérieur ont également été menées au sein même des différents ateliers qui constituent une installation sidérurgique (atelier d'agglomération, hauts-fourneaux, atelier de concassage, atelier de laminage...). Ces études permettent d'évaluer l'atmosphère d'ambiance des travailleurs au sein de ces complexes métallurgiques et d'identifier le risque sanitaire qu'ils encourent (Berlinger et al., 2007; Elihn and Berg, 2009; Moroni and Viti, 2009). Toutefois, ces études se limitent aux installations industrielles en elles-mêmes et ne rendent nullement compte des évolutions susceptibles de se produire à la sortie des conduits de cheminées. En effet, ces particules sont émises dans la basse troposphère par des procédés dits « à haute température » et leur taille et leur spéciation sont donc susceptibles d'évoluer très rapidement dans cet environnement chaud et riche en polluants.

Dans la littérature scientifique on trouve d'autre part des études centrées sur la formation et l'évolution de particules fines industrielles dans la troposphère, allant jusqu'à quelques centaines de kilomètres, ce qui représente des temps de vieillissement du panache de plusieurs heures (Banic et al., 2006; Brock et al., 2002; Daggupaty et al., 2006; Wong et al., 2006; Zdanowicz et al., 2006). A cet égard, on peut prendre l'exemple de l'étude menée par Brock *et al.* en 2002, qui étudient les émissions d'une centrale électrique fonctionnant au charbon, située à l'Est des Etats-Unis. Ces auteurs mettent en évidence l'influence de la concentration en espèces radicalaires OH[•] et en espèces oxydantes SO₂, HNO₃ et O₃ sur la formation de nouvelles particules par nucléation. En effet, une fois émis (polluants primaires) ou formés (polluants secondaires), ces aérosols peuvent être le siège de processus d'agrégation, de condensation d'espèces gazeuses à leur surface ou d'oxydations (plus lentes) initiées par des espèces radicalaires, telles que le radical hydroxyle (George and Abbatt, 2010; Hildebrandt et al., 2010). Ils mettent également en évidence les phénomènes de grossissement de ces particules au cours du vieillissement du panache. Dans le même registre, on peut également citer l'étude menée par Stevens *et al.* en 2012, qui modélise l'évolution du panache d'émission d'une centrale électrique située à Houston, au Texas. De la même façon, ils corrélaient le taux de formation de nouvelles particules avec la concentration en H₂SO₄, NO₃, OH[•] et le rayonnement solaire (Stevens et al., 2012).

Peu d'études à l'heure actuelle se concentrent néanmoins sur la formation et l'évolution de particules fines au sein de panaches d'émissions industrielles en champ proche, c'est à dire à quelques centaines de mètres des cheminées et autres émissaires. Or, considérant les temps de résidence atmosphérique des particules, les zones géographiques se situant à proximité des sites industriels sont directement affectées par les particules liées à ces émissions (Martley et al., 2004; Prati et al., 2000). De plus, bien qu'aujourd'hui il soit demandé aux industriels de réaliser de nombreuses mesures de polluants au sein même des conduits de cheminées, ils n'ont aucune obligation de mesurer et de contrôler leurs émissions en dehors de ceux-ci et donc de caractériser les particules qui quittent réellement le périmètre du site industriel et atteignent les zones résidentielles. L'évolution physico-chimique de ces panaches industriels en champ proche n'est donc pas renseignée et les industriels n'ont qu'une connaissance très approximative de la nature des particules quittant réellement le périmètre du site. Il faut cependant prendre en considération la cinétique de ces phénomènes qui ne pourront être observés en champ proche que s'ils ont lieu quantitativement en quelques minutes.

Pour évaluer l'impact de ces émissions, il est donc primordial de déterminer l'évolution des différents paramètres physico-chimiques qui caractérisent les particules d'origine métallurgique tels que leur taille, leur morphologie et leur composition chimique ainsi que le milieu dans lequel elles évoluent.

Concernant la phase particulaire des émissions industrielles, seules quelques rares études de formation de particules ultrafines menées simultanément en champ proche et à la source, ont été publiées dont celles de Buonanno *et al.* concernant les émissions d'un incinérateur d'ordures ménagères situé à San Vittore del Lazio en Italie (Buonanno *et al.*, 2009; Buonanno *et al.*, 2010b). Malheureusement, 200m en aval de l'incinérateur se trouve une importante autoroute dont émanent des particules d'origine automobile. Ces dernières perturbent de manière importante le signal industriel et empêchent de tirer des conclusions spécifiques. D'autres travaux menés par Choël *et al.* en 2006 ont montré qu'à moins de 1000m d'un émissaire industriel des phénomènes de coagulation de particules submicroniques émises par une fonderie de Pb-Zn avec des aérosols déjà présents dans la masse d'air se produisent (Choël *et al.*, 2006).

VIII. Conclusion

L'impact néfaste des aérosols atmosphériques sur la santé humaine et sur le climat est maintenant couramment admis. La concentration en nombre et en masse des aérosols est un facteur déterminant ainsi que les caractéristiques physico-chimiques de ces particules. Ainsi l'étude des propriétés microphysiques et chimiques des particules atmosphériques est devenue incontournable afin de déterminer le cycle de vie de ces aérosols et notamment les transformations subies.

Par ailleurs, les poussières émises par l'industrie métallurgique concourent de façon notable à la qualité de l'air des zones urbaines voisines, notamment avec des teneurs élevées en particules fines métalliques. De plus, ces particules industrielles sont susceptibles d'évoluer très rapidement à la sortie des conduits de cheminées, en champ proche, dans des panaches où les conditions d'humidité et de température sont propices à des évolutions physico-chimiques. Bien que de nombreuses études dans la littérature portent sur la caractérisation physico-chimique des particules et sur leur évolution, très peu se concentrent aujourd'hui sur les

particules d'origine industrielle émises dans l'atmosphère et sur les évolutions qu'elles subissent notamment pour la fraction ultrafine et en champ proche. Par contre, de nombreuses études traitent de ces évolutions dans d'autres milieux ; par exemple en forêt (Held et al., 2004; Vuollekoski et al., 2010) ; en milieu rural et continental (Charron et al., 2007; Weber et al., 1997) ; dans des centres urbains (Qian et al., 2007; Stolzenburg et al., 2005) ou encore en milieu marin (Wen et al., 2006).

L'objectif du présent travail va donc être de contribuer à combler ce manque de connaissance des phénomènes rapides se produisant au sein des panaches industriels. Nous allons nous attacher, dans un premier temps, à présenter le site d'étude, la stratégie d'échantillonnage retenue, ainsi que les techniques analytiques et de mesures employées.

CHAPITRE 2

SITE D'ETUDE,

CAMPAGNES D'ECHANTILLONNAGES

ET CARACTERISATION PHYSICO-

CHIMIQUE DES PARTICULES

Ce deuxième chapitre de l'étude présente le site de l'étude avec une description d'une part du littoral dunkerquois et d'autre part de l'entreprise Vale Manganèse France (VMF), site industriel étudié. Il permet donc de situer le contexte géographique, météorologique et industriel de l'étude. Ce chapitre porte ensuite essentiellement sur l'aspect expérimental en décrivant les stratégies de mesures mises en place et les techniques analytiques développées dans le cadre de ce travail de thèse.

I. Site d'étude

I.1 Le littoral dunkerquois

I.1.1 *Dunkerque : une zone d'étude urbano-industrielle*

Le littoral dunkerquois est une zone urbano-industrielle qui regroupe près de 210 000 habitants répartis sur 18 communes et 255 km². La Communauté Urbaine de Dunkerque (CUD) dénombre par ailleurs 225 implantations industrielles se trouvant la plupart autour de la zone portuaire. Le transport routier, autoroutier, ferroviaire et maritime y est important. Le port autonome de Dunkerque, s'étendant sur 17 kilomètres, est le troisième port de marchandises français avec 51 millions de tonnes de marchandises transportées par an et accueille près de 7000 navires par an. C'est aussi le premier port français d'importation de minerais et de charbon et le premier port d'exportation d'acier. L'agglomération de Dunkerque est par ailleurs une zone d'implantation d'industries lourdes avec notamment la présence d'Arcelor-Mittal (sidérurgie), d'Aluminium Dunkerque (métallurgie de l'aluminium) et encore de Vale Manganèse France (métallurgie du manganèse), qui comptent parmi les plus gros émissaires de poussières du littoral (Figure 17).

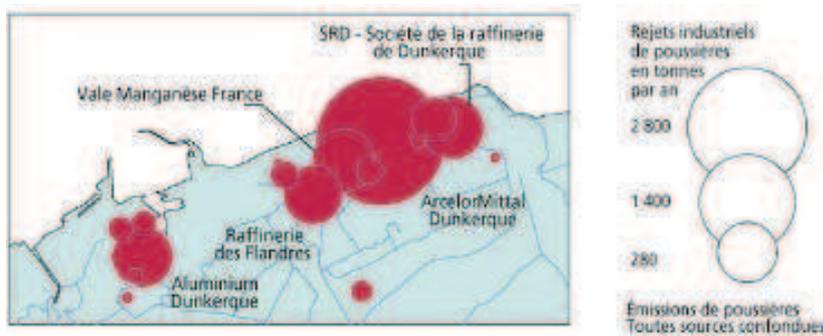


Figure 17 : Rejets industriels de poussières en tonnes par an sur le littoral dunkerquois (DREAL, 2009)

I.1.2 Météorologie

D'un point de vue météorologique, le département du nord se caractérise par un climat tempéré océanique : faibles amplitudes thermiques et ensoleillement réduit (1900 heures/an à Dunkerque). La hauteur des précipitations annuelles sur les trente dernières années à Dunkerque est de 650 mm, ce qui se situe dans la moyenne française.

La climatologie de la région montre la prédominance de deux types de situations caractéristiques. Les vents proviennent majoritairement du secteur Sud-ouest mais des épisodes par vents de secteur Nord-est sont aussi assez fréquents (Figure 18).

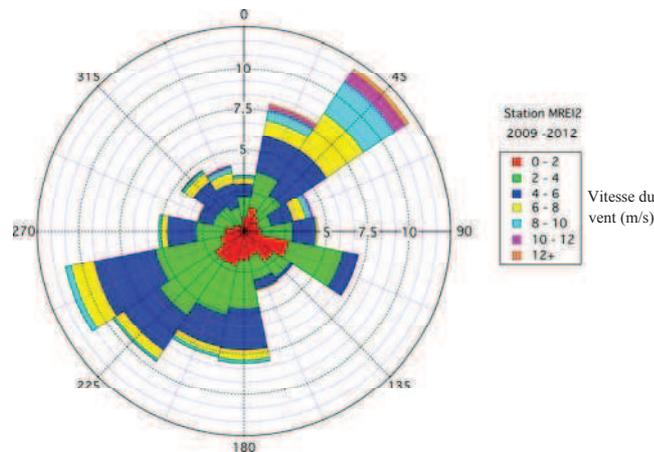


Figure 18 : Rose des vents sur le littoral dunkerquois de janvier 2009 à juin 2012 (station météorologique locale)

Par ailleurs sur le littoral peuvent se produire, par situation anticyclonique, une brise de terre la nuit et une brise de mer de jour. S'il y a émission de polluants sur le littoral, la brise de terre les évacue de nuit vers la mer, mais la brise de mer les ramène de jour vers la terre. Cette navette de la pollution se produit assez fréquemment à Dunkerque (Rimetz-Planchon et al., 2008).

I.1.3 Qualité de l'air sur le littoral dunkerquois

Une enquête menée dans le cadre du programme PRIMEQUAL en 2005 a évalué la perception de la pollution atmosphérique dans l'agglomération de Dunkerque. Les habitants estiment majoritairement que la pollution atmosphérique constitue un problème environnemental majeur de leur région, et que Dunkerque est une zone exposée plus particulièrement à la pollution d'origine industrielle (Frere et al., 2005).

En effet, au sein de la Région Nord-Pas de Calais, la zone dunkerquoise représente 50% des émissions de matière particulaire, toutes sources confondues (industrie, trafic routier, chauffage urbain) (DREAL, 2009). La métallurgie représente à elle seule près de 63% des émissions sur le dunkerquois. Par rapport aux valeurs cibles de concentration maximale en $PM_{2,5}$ préconisées par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), soit $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ d'air en moyenne annuelle et un maximum de $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ à ne pas dépasser plus de 3 jours dans l'année, l'agglomération dunkerquoise se situe nettement au-dessus de ces seuils, avec des moyennes trimestrielles en 2010 comprises entre 15 et $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ d'air (Atmo-Nord, 2010).

Néanmoins, de nombreux efforts de la part des industriels, ont été réalisés ces dernières années afin de diminuer les rejets de poussières (Figure 19).

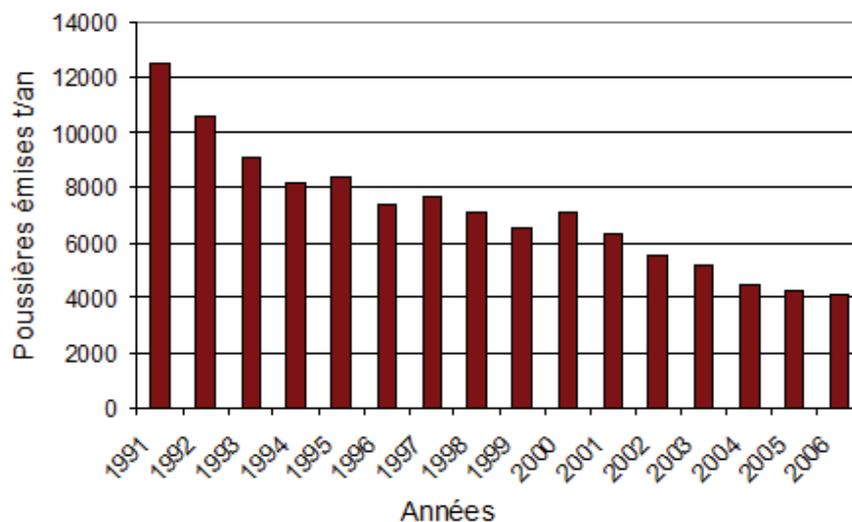


Figure 19 : Evolution des émissions de poussières diffuses et canalisées (tonnes/an) sur la zone de compétence du SPPPI (Secrétariat Permanent de la Prévention des Pollutions Industrielles) Côte d'Opale Flandres entre 1991 et 2006 (DREAL, 2009)

En 15 ans, la quantité de rejets est passée d'un peu plus de 12 000 tonnes émises par an à un peu plus de 4000 (tonnes/an) sur la zone de compétence du SPPPI (Secrétariat Permanent de la Prévention des Pollutions Industrielles) Côte d'Opale Flandres, incluant le Dunkerquois. Cette diminution est notamment liée à l'amélioration des technologies de filtration en sortie de cheminées et à la réduction de l'envol des poussières à partir de stockage à l'air libre par pulvérisation d'eau, arrosage des routes et modification du conditionnement de déchargement des minerais ou des charbons en industries.

La région dunkerquoise apparaît donc comme un chantier de choix dans l'étude des émissions de particules fines issues de l'industrie métallurgique, en raison de la part importante des émissions de l'industrie manufacturière et notamment de la métallurgie, mais également parce

Le choix du site industriel retenu, l'usine VMF de Grande-Synthe, près de Dunkerque, repose sur le fait qu'elle intègre un atelier de formation d'aggloméré de minerai et de coke, suivi d'un procédé électrochimique de fabrication d'alliages de fer et de manganèse (Fe-Mn) par fusion-réduction, suffisamment répandus dans ce secteur d'activité pour que les résultats soient aisément transposables. L'usine est de taille limitée, ne comportant qu'un seul atelier d'agglomération et un four unique, ce qui réduit le nombre d'émissions canalisées et simplifie le système étudié par rapport à un grand complexe métallurgique.

1.2.2 Procédé industriel et principales sources d'émission

Le procédé de fabrication de l'alliage de ferromanganèse peut être schématisé de la façon suivante (Figure 21).

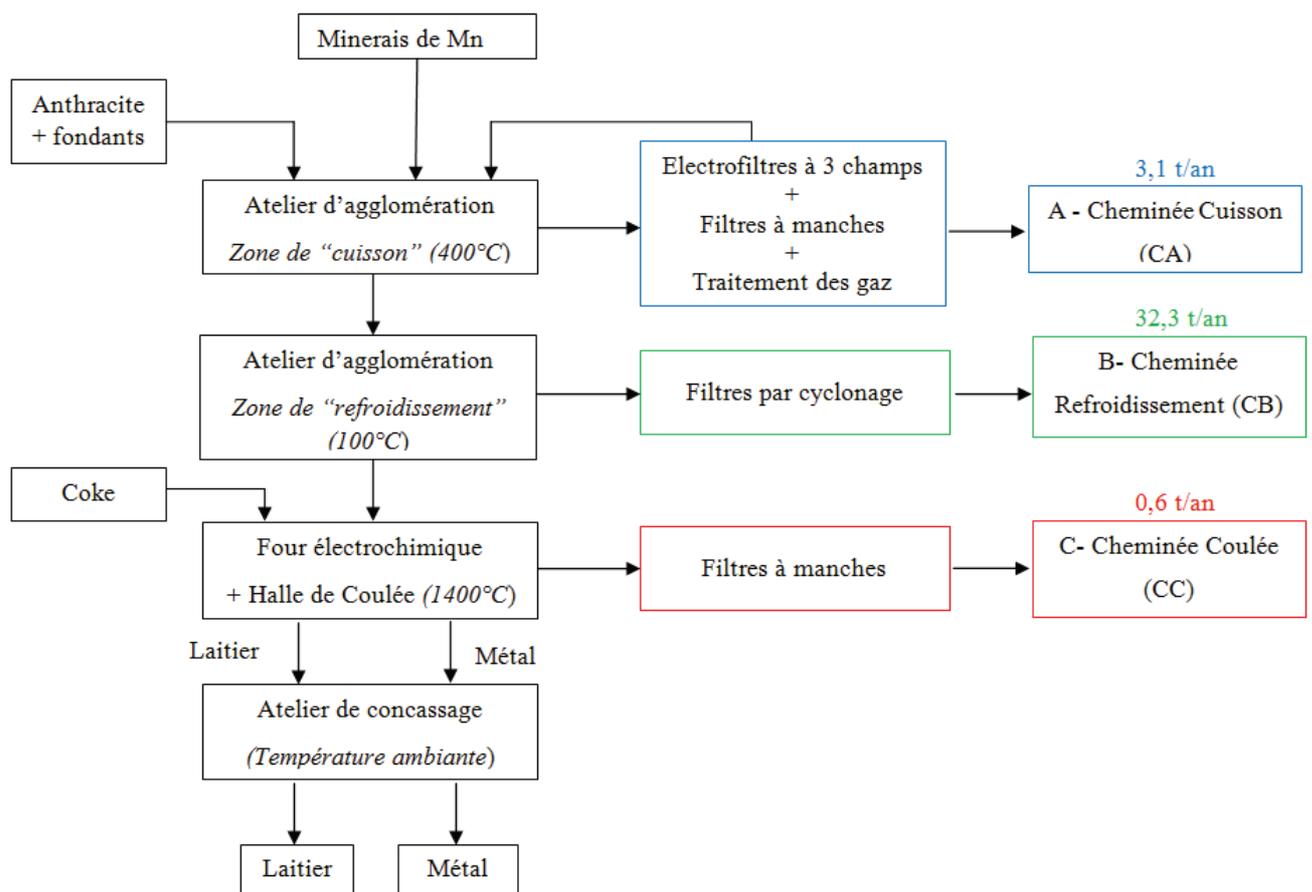


Figure 21 : Schéma du procédé de fabrication de l'alliage de ferromanganèse chez VMF et principales sources d'émission associées (F. Blond, Communication personnelle)

Les trois principales étapes du procédé industriel sont donc :

- une étape de formation de l'aggloméré de manganèse à partir de minerais de manganèse (naturellement riches en fer), d'antracite et de castine (CaCO_3),
- une étape de réduction de l'aggloméré de manganèse au sein d'un four électrique,
- une étape de concassage et de criblage du produit fini (alliage de ferromanganèse).

I.2.2.a L'agglomération

Le terme d'agglomération en sidérurgie signifie une préparation mécanique qui consiste en la formation, à partir des particules de minerais appelées « fines » (taille initiale 5 à 50mm), d'agglomérats de taille supérieure à 10 cm évitant un écrasement du minerai et du coke dans le four et par là même permettant la circulation de l'agent réducteur (CO). Cela inclut une étape de cuisson du mélange minerais/antracite/fondants (les fondants étant constitués essentiellement de castine CaCO_3) c'est à dire une opération thermique de décomposition des hydrates et carbonates en oxydes qui, par réduction, donneront l'alliage final. Le mélange est monté en température à l'aide de brûleurs au butane qui provoquent la combustion de l'antracite.

Au niveau de l'étape d'agglomération, on distingue deux cheminées d'émissions canalisées : la cheminée dite de « cuisson » et la cheminée dite de « refroidissement ».

Cheminée de cuisson

L'aspiration des deux premiers tiers de la chaîne d'agglomération dirige le flux gazeux vers cette cheminée. Il s'agit de la plus haute cheminée du site. Le traitement des gaz avant rejet est assuré par un électrofiltre à 3 champs, en série avec un filtre à manches. Les poussières collectées dans l'électrofiltre sont réinjectées dans le procédé avec la fraction fine de l'aggloméré. Un système d'injection d'argile et de chaux directement dans le flux gazeux provoque une réaction chimique sur les manches du filtre permettant de traiter les émissions de polluants gazeux (SO_2 , dioxine et Hg). Le débit moyen de cette cheminée est de 160 000 Nm^3/h et émet en moyenne 3,1 t/an.

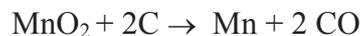
Cheminée de refroidissement

L'aspiration du dernier tiers de la chaîne d'agglomération dirige le flux gazeux vers cette cheminée, où l'aggloméré de ferromanganèse formé est refroidi dans un souci de protection thermique des équipements. Le traitement des gaz et des poussières avant rejet est assuré par

un séparateur cyclone. Néanmoins, ce type de système, utilisé en amont de cette cheminée, est moins efficace que ceux utilisés pour la cheminée dite de cuisson (électrofiltres + filtres à manches). Le débit moyen de cette cheminée est de 150 000 Nm³/h et émet en moyenne 32,3 t/an.

I.2.2.b La réduction de l'aggloméré de manganèse

L'étape de réduction métallurgique des oxydes de manganèse et de fer présents dans l'aggloméré s'effectue dans un four électrique en présence de coke. Un arc électrique entre 3 électrodes apporte l'énergie nécessaire à la réaction. La réaction d'oxydoréduction suivante se produit :



Cette réaction conduit à la formation de monoxyde de carbone (CO), qui est un gaz toxique, mais également un réducteur participant à la formation de l'alliage. Le four et le circuit d'évacuation des gaz sont fermés et confinés, donc aucune émission ne se produit dans l'atelier. Une fois la réaction terminée, l'ouverture du four permet la coulée du produit fini (Fe-Mn) autour de 1400°C et du laitier (co-produit). La séparation s'effectue par différence de densité. Une coulée de métal (centaine de tonnes de métal) suivie d'une coulée de laitier s'effectue durant deux heures environ à raison d'environ une coulée toutes les 6 heures. Il se produit donc 4 coulées par jour. Par ailleurs, les gaz produits lors de la réaction (70% de CO, 20 % de CO₂ et 10 % de H₂ environ) sont dépoussiérés par injection d'eau à haute pression puis brûlés dans la torchère. Les poussières collectées en amont dans l'eau de lavage sont séparées par floculation et décantation, puis filtrées et récupérées sous forme de boues.

Au niveau de l'atelier, une aspiration d'ambiance de la halle de coulée permet la captation des émissions diffuses générées du fait des températures et des débits relativement élevés lors de la coulée. La captation se fait au-dessus des becs de jetée du métal et du laitier et au-dessus des rigoles de coulée. Un filtre à manches permet un traitement des émissions en amont de la sortie de la cheminée. Il s'agit d'une nouvelle installation d'aspiration d'ambiance, mise en place en septembre 2009. A l'heure actuelle, il y a peu de retour d'expérience sur l'efficacité de cette installation. Le débit moyen est de 400 000 Nm³/h et émet en moyenne 0,6 t/an. C'est cette cheminée qui fera l'objet d'échantillonnage dans le cadre de notre étude.

I.2.2.c Le concassage et le criblage du produit fini

La dernière étape du procédé de fabrication du ferromanganèse est le concassage et criblage du produit fini.

I.2.2.d Bilan des émissions canalisées

Les cheminées « cuisson » (CA) et « refroidissement » (CB) de l'atelier d'agglomération, ainsi que celle d'aspiration d'ambiance de la halle de coulée (CC) sont les principaux émissaires canalisés de particules chez Vale Manganèse France (F. Blond, communication personnelle). Les ateliers et les principales cheminées sont indiqués sur la Figure 22.



Figure 22 : Photographie de l'usine VMF avec repérage des ateliers et des principales cheminées

L'atelier d'agglomération (cheminées « cuisson » et « refroidissement ») émet en continu, tandis que la halle de coulée émet en discontinu (durant la coulée), à raison d'environ 2 heures sur un cycle d'une durée moyenne de 6 heures. Les principales caractéristiques pour chacune des cheminées sont reprises dans le Tableau 5.

Cheminées		Température à l'émission (°C)	Débit moyen (Nm ³ /h)	Rejets (mg/Nm ³)	Emissions annuelles (t)	Système de filtration*	Hauteur (m)
Agglomération Cuisson	A	180	160 000	2-3	3,1	E + M	52
Agglomération Refroidissement	B	100	150 000	30-35	32,3	C	38
Halle de coulée	C	30-40	400 000	0,5-1	0,6	M	40

* E : électrofiltres, M : filtres à manches, C : séparateur-cyclone

Tableau 5 : Températures, débits moyens, rejets de poussières, émissions annuelles, système de filtration et hauteur des cheminées CA et CB de l'atelier d'agglomération et CC de la Halle de coulée (F. Blond, communication personnelle)

La cheminée « refroidissement » (CB) de l'atelier d'agglomération est donc l'émissaire principal des émissions canalisées de VMF avec 30 à 35 mg/Nm³ de poussières émises et plus de 30 tonnes de poussières émises par an, soit près de 90% du total de l'usine.

I.2.2.e Bilan des émissions diffuses

Les émissions dues au stockage, au trafic sur le site (réenvol de poussières) et les émissions liées au procédé sont les principales émissions diffuses de VMF. Au niveau du parc de stockage des matières premières et de l'aggloméré de manganèse, les émissions sont limitées du fait des caractéristiques physiques des matières (granulométrie et humidité). Les émissions de trafic sont quant à elles générées par les déplacements d'importants volumes de matière par des chargeuses vers les ateliers. Des opérations de balayage et d'arrosage des routes sont mises en place quotidiennement pour limiter les réenvols de poussières. Enfin, les émissions diffuses liées au procédé sont générées par la manutention des matières entre les ateliers et par les émissions se produisant lors de la coulée du métal et du laitier à haute température.

Toutefois ces émissions diffuses sont essentiellement constituées de particules grossières, de taille supérieure à quelques µm, ayant donc un impact limité sur l'abondance atmosphérique des particules fines.

II. Campagnes d'échantillonnages

Les objectifs généraux du présent travail peuvent être résumés comme suit :

- renseigner sur l'évolution spatio-temporelle du panache d'émission de VMF en fonction des activités du site industriel et des paramètres de dynamique atmosphérique,
- caractériser la phase particulaire des émissions de ce site, représentatif des modes d'émissions principaux de la métallurgie (agglomération) de la région dunkerquoise, par la combinaison de mesures à la source (au sein des cheminées) et dans l'environnement immédiat, au sein même du panache émis à une distance inférieure à 2000m, c'est-à-dire avant que le panache atteigne les zones résidentielles. Cela doit donc nous permettre d'accéder à la connaissance des caractéristiques physico-chimiques des polluants quittant réellement le périmètre du site industriel,

- déterminer une signature distincte des émissions de l'industriel dans l'air ambiant par la combinaison de mesures à la fois en amont et en aval de l'émissaire.

Dans ce cadre, deux campagnes de suivi du panache des émissions de VMF ont été réalisées par vent local provenant de secteur Nord-Nord/Est (bruit de fond environnant d'origine marine).

II.1 Campagne estivale 2010

II.1.1 *Stratégie de mesures*

La campagne estivale 2010 est une campagne mobile de prélèvements dont l'objet était d'appréhender la variabilité spatiale du panache. En effet, la position précise des sites de mesures et de prélèvements (en amont et en aval de la source) a été appréhendée par observation de la distribution spatiale du panache d'émission obtenue par des mesures optiques (LIDAR : LIght Detection And Ranging). Les prélèvements au sol ont été réalisés à distance variable du point d'émission (entre 0 et 2000m), ce qui correspond à des temps de résidence atmosphérique des aérosols variant entre 0 et 10 minutes. La détermination de paramètres caractéristiques de la dynamique atmosphérique (profils verticaux de la vitesse et de la direction du vent, turbulence des masses d'air...) a été réalisée par mesures avec un SODAR Doppler (SOund Detection And Ranging) et une station météorologique (WeatherLink ®). La Figure 23 délimite la zone d'étude.

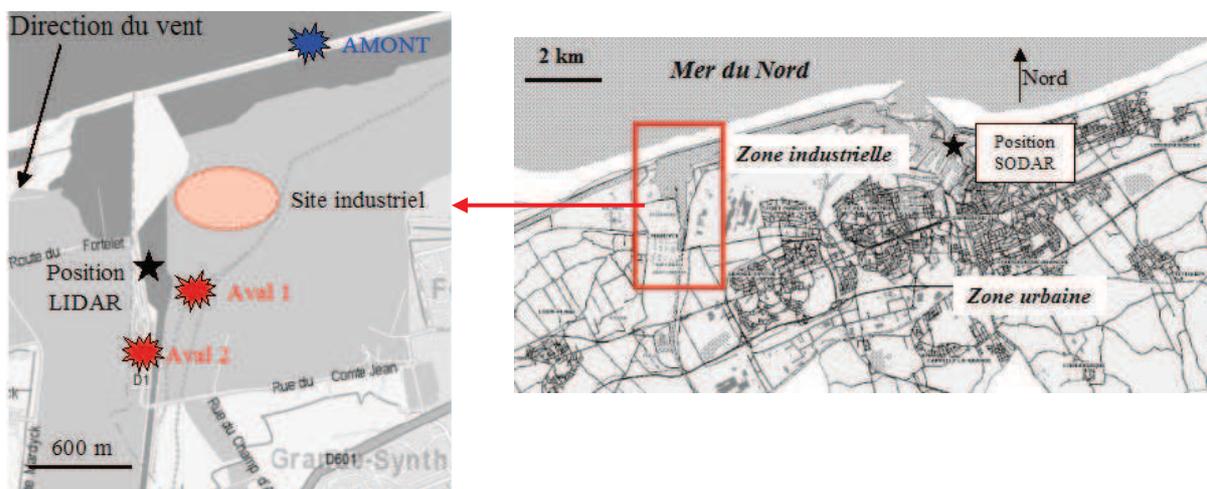


Figure 23 : Carte de la zone d'étude et Positionnement des stations de mesures pour la campagne estivale 2010

Le LIDAR est placé à 600m à l'ouest du site industriel et permet de fixer précisément la position des sites mobiles de prélèvements dans le panache d'émission métallurgique, au niveau des zones « amont », « aval n°1 » et « aval n°2 » (Figure 23). Les prélèvements et mesures au sol ont donc été réalisés directement au sein des panaches d'émissions industrielles. En général, les aérosols sont collectés durant plusieurs heures pour obtenir une quantité importante de matière afin de faciliter les analyses globales (limites de détection) (Rastogi and Sarin, 2009; Zhang et al., 2007). Ici, il est nécessaire d'effectuer des prélèvements de courte durée afin de suivre l'évolution rapide de la distribution en taille et de la composition chimique de l'aérosol. De plus, un temps de prélèvement court permet une bonne dispersion des particules sur le support de collecte et facilite donc leur analyse par microspectrométrie.

L'équipement utilisé pour caractériser l'aérosol est composé d'un système de prélèvement par impaction en cascade (Dekati®, 3 étages) et de plusieurs appareils de mesures tels qu'un compteur optique (OPC) et un analyseur différentiel de mobilité électrique (SMPS). Par ailleurs, des échantillons ont également été collectés au sein des conduits de cheminées constituant les sources principales d'émissions de VMF (en aval du système de filtration), en collaboration avec le LECES (Laboratoire d'Etude et de Contrôle de l'Environnement Sidérurgique), laboratoire chargé de l'auto-surveillance de l'industriel. Ces particules correspondent à un temps de résidence atmosphérique nul. Des poussières ont également été récoltées au sein même des systèmes de filtration.

II.1.2 Description de la campagne estivale de 2010

Seuls des vents locaux de secteur Nord permettent d'avoir un amont « peu pollué », avec un bruit de fond constitué essentiellement d'une composante marine. Une mise en veille météorologique a été déclenchée à partir du 15 mai 2010 jusqu'à l'obtention de 3 journées d'échantillonnage avec cette direction de vent.

Trois jours complets de prélèvements, dans l'environnement proche de l'industriel, ont donc été réalisés en mai et juin 2010 : 18 mai, 21 mai et 17 juin 2010 ; pendant et hors des horaires de fonctionnement de la halle de coulée (données fournies par l'industriel).

Les caractéristiques des prélèvements pour ces trois jours sont reprises dans le Tableau 6.

Date	Site mobile et distance des cheminées (m)		Heures de mesures (UTC)	Halle de coulée*	Secteur de vent
	Amont	Aval			
18-mai-10	Amont	-	10h30-10h50	Non	Nord
	Aval	1425	13h30-13h50		
21-mai-10	Amont	-	10h05-10h25	Non	Nord-Nord/Est
	Aval 1	500	12h20-12h40		
	Aval 2	1500	13h30-13h50		
17-juin-10	Amont	-	11h35-11h55	Oui (13h30-15h UTC)	Nord/Est
	Aval 1	750	13h45-14h05		
	Aval 2	1550	14h20-14h40		

* *Fonctionnement de la Halle de coulée*

Tableau 6 : Caractéristiques des prélèvements réalisés en environnement proche de l'industriel et données météorologiques associées

Au cours de chaque journée de mesures, seuls quelques changements mineurs des conditions météorologiques locales ont été observés (Tableau 7). On peut donc supposer que les échantillonnages ne sont pas affectés par une variabilité importante des conditions météorologiques.

Date	Vitesse du vent (m/s)		Température (°C)		Humidité relative (%)	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max
18-mai-10	4,9	6,3	11,8	13,1	69	80
21-mai-10	4,9	6,3	13,7	15,1	77	86
17-juin-10	8,9	10,3	14,6	15,3	86	89

Tableau 7 : Données météorologiques associées aux prélèvements réalisés en environnement proche de l'industriel

L'impacteur en cascade utilisé lors de notre étude est équipé d'une tête de coupure à 10µm et de deux plateaux d'accélération correspondant respectivement à des diamètres de coupure de 1µm et 100nm. Par soucis d'adaptation aux contraintes analytiques, les aérosols ont été collectés sur trois types de substrats différents : (i) des grilles de microscopie à transmission en cuivre recouverte d'un film de carbone (type lacey carbon film), (ii) des substrats de bore réalisés en laboratoire et (iii) des membranes en polycarbonate (Nuclepore™). Dans l'environnement, les aérosols sont collectés pendant 20 minutes au sommet d'un mât de 2m de haut. Au sein des cheminées, ce temps de prélèvement est réduit à 2 minutes et l'impacteur

est directement introduit au sein même du conduit de la cheminée ce qui permet d'éviter la condensation de gaz sur l'appareil de collecte.

En parallèle des échantillonnages, la distribution granulométrique des particules atmosphériques dans l'environnement est mesurée *in situ*, au sein même du panache de fumées industrielles, à l'aide d'un analyseur de mobilité électrique couplé à un compteur de noyaux de condensation (SMPS Grimm® Serie 5.403) pour les particules ayant un diamètre compris entre 5 et 350nm et à l'aide d'un compteur optique de particules (OPC Grimm® Serie 1.108) pour les particules ayant un diamètre compris entre 400nm et 20µm. La distribution granulométrique des particules est mesurée pendant 20 minutes, ce qui correspond à 5 scans consécutifs.

II.2 Campagne estivale 2012

II.2.1 *Stratégie de mesures*

Cette deuxième campagne de prélèvements des aérosols s'associe à celle menée par plusieurs laboratoires, dont le notre, dans le cadre d'un projet à plus grande échelle portant sur la caractérisation des aérosols industriels, financé par l'ADEME (projet Nano-Indus). La campagne estivale 2012 est une campagne fixe de prélèvements dont l'objectif est pour nous d'appréhender la variabilité temporelle du panache sur un cycle de 6 heures. En effet, la position précise des sites de mesures (en amont et en aval de la source) a été définie au préalable en se basant sur l'étude des paramètres météorologiques (direction du vent) sur le site d'étude et sur des mesures de terrain préliminaires qui ont validé ces positions.

Des mesures optiques en temps réel, réalisées par LIDAR, ont permis d'observer la distribution spatiale du panache de particules quittant les cheminées et de s'assurer que, dans des conditions météorologiques jugées représentatives, le panache associé aux ateliers de VMF atteignaient bien le site de mesures « aval ». La détermination de paramètres caractéristiques de la dynamique atmosphérique (profils verticaux de la vitesse et de la direction du vent, turbulence des masses d'air...) a été réalisée par mesures avec un SODAR Doppler et un anémomètre ultrasonique, situés au niveau de la station de mesures « aval ». La Figure 24 délimite la zone d'étude.

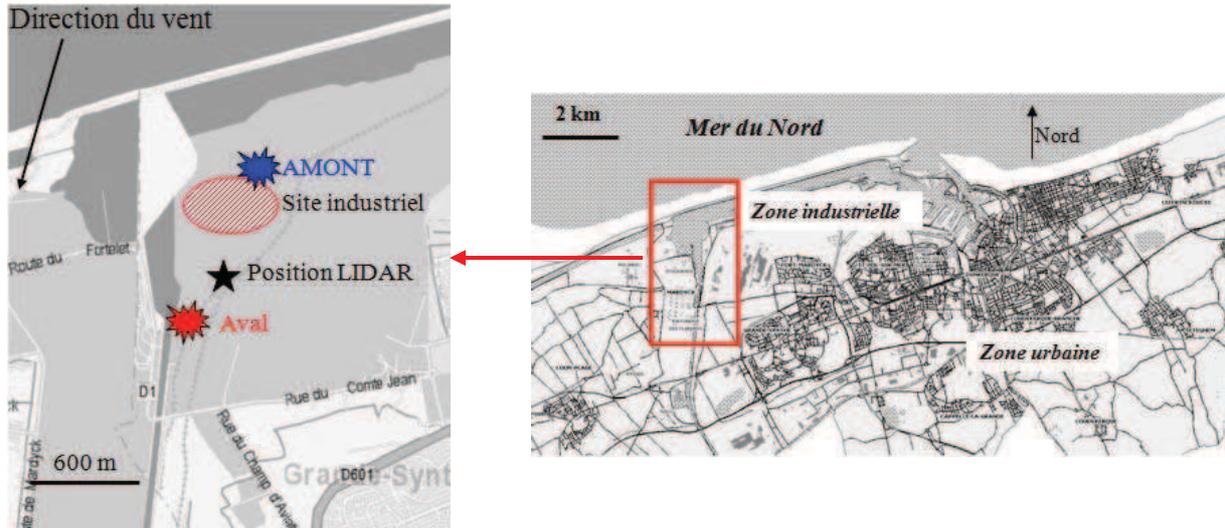


Figure 24 : Carte de la zone d'étude et Positionnement des stations de mesures pour la campagne estivale 2012

L'équipement de mesures utilisé est composé d'un compteur de noyaux de condensation pour le point de mesures situé en « amont » du site industriel et d'un analyseur différentiel de mobilité électrique (SMPS) pour le point de mesures situé en « aval ».

II.2.2 Description de la campagne estivale 2012

La campagne estivale 2012 menée dans le cadre du projet Nano-Indus est une campagne intensive de mesures qui a eu lieu du 15 mai au 11 juin 2012.

Les journées de mesures où le site de mesures « Aval » était situé sous l'influence du panache de particules issu des cheminées ont été identifiées à l'aide des données météorologiques (direction du vent). Dans ce cadre, quatre journées complètes ont été identifiées : du 24 au 27 mai 2012. En aval de l'émissaire, la distribution granulométrique des particules atmosphériques a été mesurée en continu à l'aide d'un analyseur de mobilité électrique couplé à un compteur de noyaux de condensation (SMPS Grimm® Serie 5.403) connecté à une canne isocinétique de prélèvements surmontée d'une tête de coupure à 10 μ m à une hauteur de 3m environ. La gamme de taille des particules analysée est comprise entre 10 nm et 1 μ m.

En amont de l'émissaire, le nombre total de particules a été mesuré en continu *in situ*, à l'aide d'un compteur de noyau de condensation (CPC3010 TSI). La gamme de taille des particules analysée est également comprise entre 10 nm et 1 μ m.

III. Description de l'évolution spatio-temporelle des panaches de fumées industrielles

III.1 Détection de la dispersion des panaches par mesures LIDAR

La couverture spatiale à la fois verticale et horizontale offerte par les outils de télédétection, telles que les mesures optiques par LIDAR, en font des outils de choix en matière d'étude de la dispersion des panaches de fumées industrielles (Bennett, 1995; Noh et al., 2007). De plus, les méthodes de télédétection, même si elles ne renseignent pas directement sur la structure et la composition chimique des particules, présentent l'avantage de pouvoir quantifier certaines caractéristiques des aérosols *in situ*, donc sans risque de modifier les propriétés des particules lors de l'échantillonnage et du traitement des échantillons (Holmen et al., 2001).

L'étude menée par Strawbridge *et al.* (2006) met en avant les capacités des mesures faites par LIDAR dans l'étude de la dispersion des panaches de fumées industrielles. A cet effet, les émissions d'une fonderie de cuivre au Québec ont été cartographiées à l'aide de cette technique et permettent clairement de définir les limites d'extension des panaches de poussières. La Figure 25 illustre deux cartographies obtenues avec le LIDAR dans le cadre de cette étude.

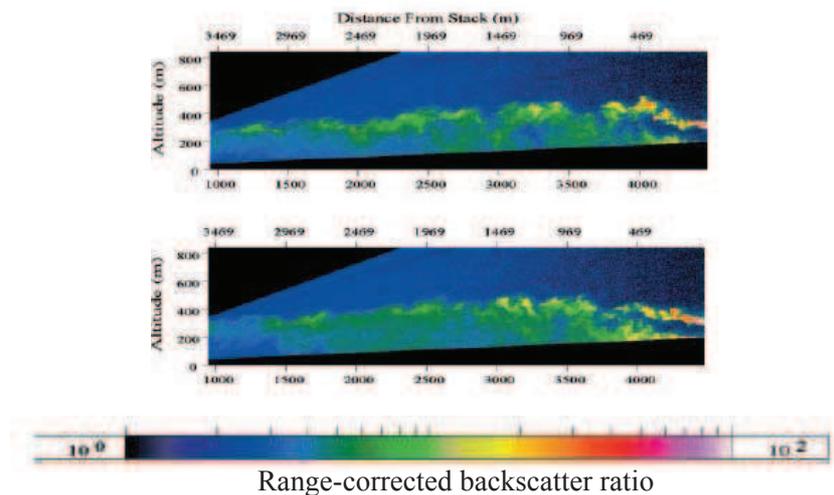


Figure 25 : Cartographie de panaches, reconstituées à partir de mesures réalisées par LIDAR sur une distance de 3500m environ, dans le cadre d'une étude des émissions d'une fonderie de cuivre au Québec en 2000 (Strawbridge, 2006)

Ainsi, les mesures faites par LIDAR permettent d'identifier clairement la dispersion du panache de fumées en fonction de la distance à l'émissaire.

Par ailleurs, le comportement spatio-temporel du panache industriel dépend des paramètres dynamiques de l'atmosphère, tels que la stabilité et la hauteur de la couche de mélange (Raut and Chazette, 2009). Ainsi, dans le cadre de la même étude, Strawbridge *et al.* (2006) illustrent le comportement spatio-temporel d'un panache de poussières industrielles en fonction de la hauteur de la couche limite (Figure 26).

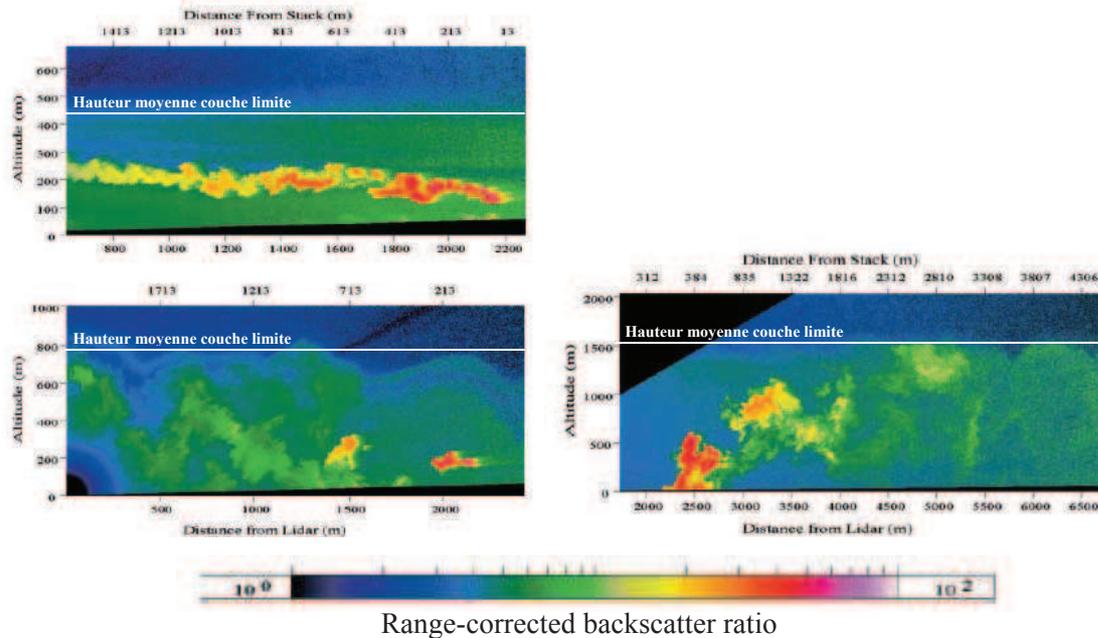


Figure 26 : Cartographie de panaches, reconstituées à partir de mesures réalisées par LIDAR, dans le cadre d'une étude des émissions d'une fonderie de cuivre au Québec en 2000 : Influence de la hauteur de la couche limite sur la dispersion du panache (Strawbridge, 2006)

La première cartographie (en haut à gauche) est obtenue tôt le matin. La couche limite atmosphérique est basse (<500m), peu de turbulences sont observées et le panache se disperse donc horizontalement. La seconde cartographie (en bas à gauche) est réalisée le même jour deux heures plus tard. Le panache de poussières est alors piégé entre le sol et 800m où il va pouvoir se disperser à la fois verticalement et horizontalement. Enfin, la troisième cartographie (droite) est réalisée lorsque la hauteur de la couche limite est importante (1500 m), le panache se diffuse verticalement avant de se disperser horizontalement. La hauteur de la couche limite atmosphérique conditionne donc le transport vertical du panache de fumées. Lorsque l'atmosphère est stable, les panaches de fumées industrielles restent à proximité du sol. Inversement, lorsque l'atmosphère est instable, ces derniers se dispersent aisément. Les conditions météorologiques ont également une importance primordiale puisqu'elles gouvernent les structures verticales et horizontales du panache, ainsi que les propriétés optiques des particules via leur humidité relative.

III.2 Principe de fonctionnement du LIDAR

Le LIDAR est un appareil de télédétection active utilisant un laser impulsionnel comme source d'émission, un télescope comme système de réception et une chaîne de traitement du signal laser reçu. Cet instrument est capable de mesurer à distance, certains paramètres (vitesse du vent, concentration d'un gaz ou d'un aérosol...) de corps rétrodiffusant la lumière émise par le laser dans une direction précise. La puissance de la lumière rétrodiffusée (par les molécules et les aérosols) est réceptionnée à l'aide d'un télescope, filtrée par l'intermédiaire d'un monochromateur, puis est mesurée en fonction du temps grâce à un photomultiplicateur (PMT). La combinaison du PMT et d'un numériseur, permet de convertir les signaux rétrodiffusés en signaux électriques et numériques (Noh et al., 2007). En fonction de la puissance rétrodiffusée, il est possible, par exemple, d'étudier la composition de l'atmosphère, sa structure, les nuages ou les particules (Chou et al., 2007; Holmen et al., 2001).

Le LIDAR utilisé est un appareil à fonctionnement angulaire qui permet de suivre l'évolution du panache en fonction de son éloignement par rapport à la source. La Figure 27 illustre son fonctionnement.

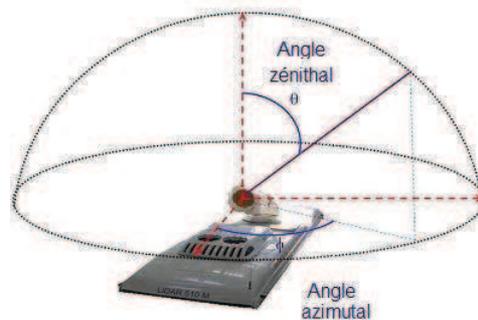


Figure 27 : Principe de fonctionnement du LIDAR angulaire

Le pas angulaire zénithal (θ) définit la résolution des scans de mesures verticaux. Le pas angulaire azimutal (ϕ) permet de suivre le panache à distance croissante de la source.

III.3 Stratégie et caractéristiques des mesures LIDAR

Lors de notre campagne d'échantillonnage, les mesures de télédétection avec le LIDAR sont effectuées à une longueur d'onde de 355nm avec un taux de répétition de 20Hz. La distribution verticale et horizontale du panache de fumées industrielles de VMF est déterminée en réalisant des scans de mesures verticaux avec un angle zénithal compris entre 79° et 89° (résolution angulaire zénithale : 0,5°). Chaque scan de mesures vertical dure environ 2 minutes et a une portée de 3-4 km par rapport à la position du LIDAR.

Le panache de fumées est ensuite suivi en fonction de la distance à l'émissaire en réalisant des scans de mesures verticaux successifs en jouant sur l'angle azimutal ($\theta_{az}=65^\circ$ à proximité immédiate des cheminées et $\theta_{az}=185^\circ$ à 2000m environ des cheminées). Ces scans de mesures successifs sont réalisés avec une résolution angulaire de 5-10° et incluent donc les positions des sites mobiles de mesures situés en aval de l'émissaire.

Le signal reçu par le LIDAR correspond au signal rétro-diffusé par les particules sur le trajet du faisceau lumineux. Dans notre cas, nous nous intéressons par convention d'usage à la négative de la dérivée de ce signal (NLSV : Negative LIDAR Signal Variation). En effet, un panache de fumées peut être étudié de deux façons distinctes, en analysant le signal brut (pour les panaches non diffus) ou la dérivée de ce signal (pour les panaches diffus), celle-ci étant beaucoup plus sensible aux variations de concentrations en particules (Talbot et al., 2007). Or, lorsqu'on s'éloigne de la source d'émission, le panache se disperse, c'est pourquoi il est préférable de suivre l'évolution de la dérivée du signal d'absorption.

Ainsi, à proximité immédiate des cheminées, le NLSV reçu par le LIDAR est très intense (concentration en aérosols atmosphériques importante). Par contre, lorsqu'on s'éloigne de la source d'émission, l'intensité du NLSV reçu, correspondant aux particules du panache de fumées de VMF, est beaucoup plus faible. En effet, le panache se disperse avec la distance par rapport aux émissaires et la concentration en aérosols atmosphériques de ces mêmes particules est donc plus faible. La Figure 28 illustre ce propos. Les contours du panache de fumées sont représentés par deux couleurs distinctes (bleu et rouge). A l'intersection se situe le cœur du panache.

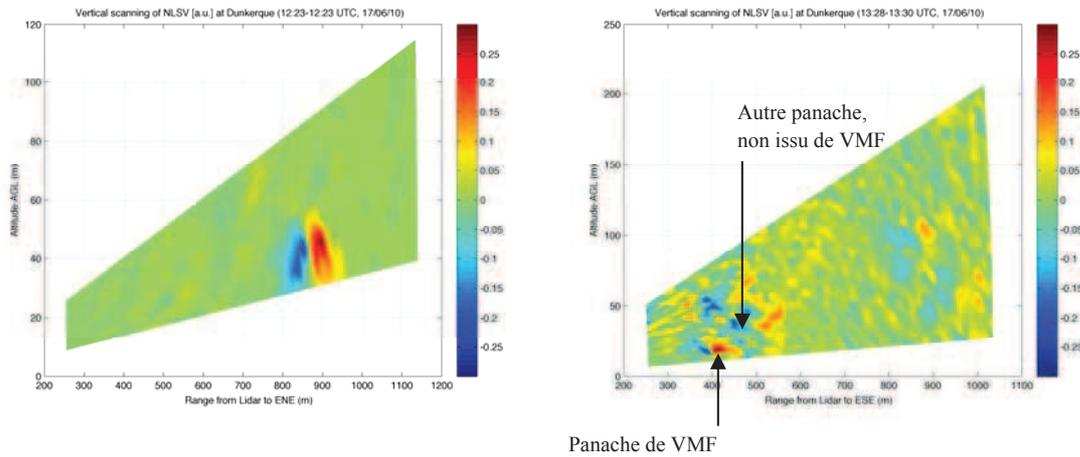


Figure 28 : Scans verticaux du NLSV représentant le contour du panache de fumées de VMF. (A gauche) Le panache est observé entre 800 et 950m par rapport à la position du LIDAR pour un scan réalisé à proximité immédiate des cheminées. (A droite) Le panache est observé à 350-550m par rapport à la position du LIDAR pour un scan réalisé à 700m des principaux émissaires

III.4 Principe de fonctionnement du SODAR

Le SODAR, utilisant l'effet Doppler, est un instrument de télédétection active dédiée à la mesure du profil vertical du vent. Le SODAR utilisé est le modèle PA2 commercialisé par la société Remtech. L'antenne du SODAR (composée de 196 transducteurs piézo-électriques) émet de courtes impulsions acoustiques sur une bande fréquentielle centrée sur 2000 Hz. Chaque transducteur fonctionne en mode d'émission et de réception. Les signaux sont émis suivant 3 axes (un vertical et deux autres transversaux inclinés de 30°) pour calculer la vitesse radiale du vent dans les trois directions de l'espace. Les paramètres mesurés par cet instrument sont la vitesse et la direction du vent horizontal, la vitesse et la fluctuation du vent vertical et l'intensité de l'écho. Les données sont données sous la forme de coupes hauteur-temps.

La Figure 29 est un exemple de coupe hauteur-temps de la direction du vent déduite des mesures SODAR réalisées le 17 juin 2010 sur le site du marégraphe du port de Dunkerque. Le vent est de direction Nord/Nord-est sur toute la journée de mesures. L'altitude minimale d'acquisition des données est de 20 m et celle maximale de 600m environ. Ceci dépend des conditions météorologiques associées aux journées de mesures ainsi que des sources sonores à proximité du SODAR. En effet, les performances et la portée des mesures sont altérées par le bruit ambiant si les sources sonores produisent un signal qui recouvre la bande fréquentielle utilisée par le SODAR.

Les résultats sont moyennés sur un intervalle de 25m et un laps de temps de 15 minutes, ce qui correspond à la meilleure résolution spatiale possible du SODAR.

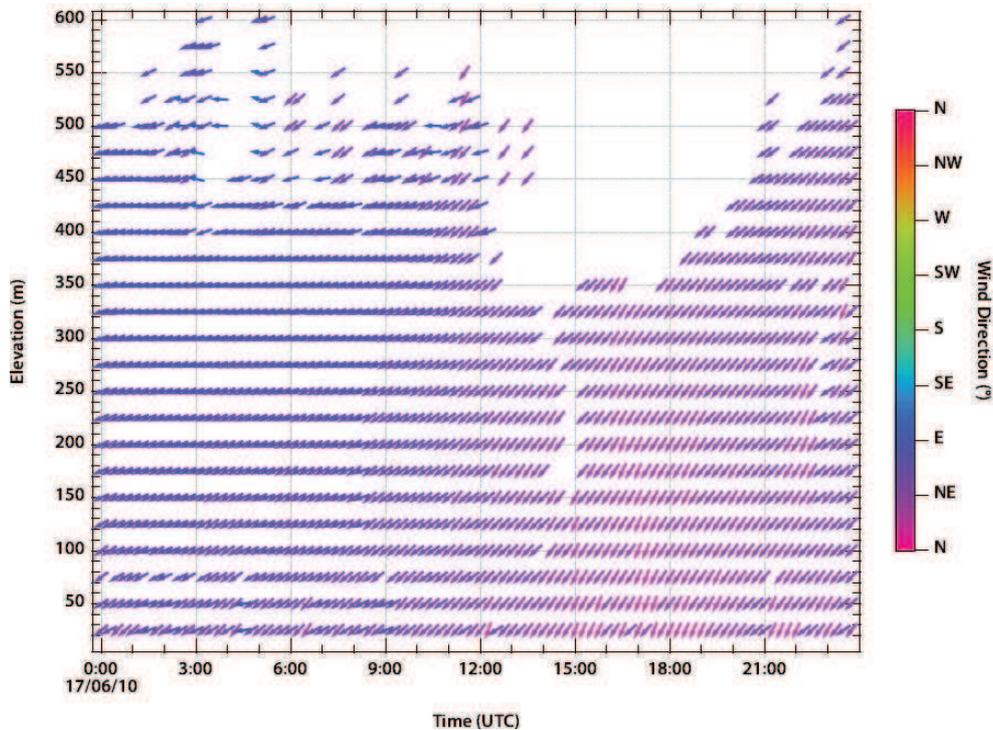


Figure 29 : Coupe hauteur-temps de la direction du vent horizontal (flèches) obtenue à partir des mesures SODAR pour le 17/06/2010 sur le site du marégraphe de Dunkerque

IV. Caractérisation physique des particules : distribution granulométrique des aérosols collectés

La distribution en taille des particules et leur composition chimique varient dans le temps et l'espace en fonction des mécanismes de transport, des émissions et des réactions chimiques (Vogel et al., 2009). L'aérosol rencontré est alors polydispersé, c'est à dire composé de particules de tailles différentes (Jung et al., 2006). Comme nous l'avons vu précédemment, il est important de caractériser la distribution granulométrique des particules, cette dernière nous renseignant notamment sur les transformations subies par les aérosols au cours de leur vieillissement atmosphérique. Plusieurs techniques existent actuellement telles que les compteurs optiques de particules, les compteurs de noyaux de condensation ou encore les analyseurs de mobilité électrique (Handy et al., 2006). Ces techniques s'appuient sur des méthodes optiques et/ou électriques.

IV.1 Le compteur optique de particules

Les compteurs optiques de particules (OPC) sont de nos jours largement utilisés dans différents domaines industriels (contrôle de la pollution atmosphérique...) du fait de leur capacité à déterminer la concentration numérique et la distribution en dimensions des particules en temps réel. Ils utilisent le principe de la diffusion de la lumière par les aérosols pour effectuer leur classification en taille et permettent de déterminer la granulométrie de la fraction grossière de l'aérosol, c'est à dire comprise entre 400nm et 20µm (Heim et al., 2008).

La Figure 30 reprend le principe de fonctionnement d'un OPC. Un rayon lumineux est focalisé sur un volume de mesure à travers lequel les particules en suspension passent une par une. La quantité de lumière diffractée ou absorbée par chaque particule est alors mesurée par un détecteur opto-électronique via un miroir placé à 90°. L'amplitude du signal est enregistrée dans différents canaux d'un analyseur « multi-canaux », ce qui permet ensuite d'en déduire la distribution en dimension (Heim et al., 2008).

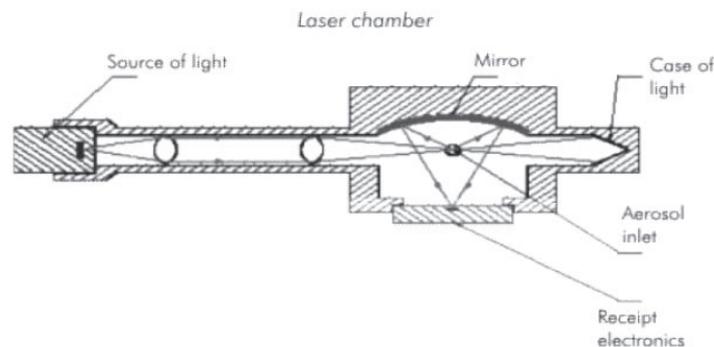


Figure 30 : Principe de fonctionnement du compteur optique de particules (Grimm, 2010)

Il s'agit donc de relier le flux lumineux (recueilli dans une direction formant un angle $\theta \neq 0$ par rapport à la direction du mouvement des particules) à la taille D_p de la particule. C'est une mesure ponctuelle, particule par particule. Ce flux ϕ est une fraction K_e de l'énergie totale diffusée $I_0 S_{diff}$ et s'exprime par la relation suivante (Lall et al., 2008) :

$$\phi = K_e I_0 S_{diff} = K_e I_0 \frac{\pi D_p^2}{4} Q_{diff}$$

K_e coefficient de proportionnalité

I_0 l'intensité incidente

S_{diff} section efficace de la diffusion de la particule

Q_{diff} coefficient de diffusion de la particule

Ce principe de mesure ne s'applique pas à des particules de diamètre inférieur à 350 nm en raison de leur faible diffraction de la lumière. Un analyseur différentiel de mobilité électrique couplé à un compteur de noyaux de condensation (SMPS) permet de mesurer la granulométrie de la fraction plus fine de l'aérosol, c'est-à-dire comprise entre 5 et 350 nm (Lall and Friedlander, 2006).

IV.2 L'analyseur de mobilité différentielle couplé à un compteur de noyaux de condensation (SMPS)

La charge électrostatique est une propriété importante des aérosols. La plupart des particules portent une charge électrostatique (naturelle ou artificielle) et sont plus ou moins chargées selon leur nature. Une fois soumise à l'action d'un champ électrique, la force exercée sur elles peut devenir prépondérante par rapport aux autres forces, notamment celles dues à la gravité. Il est donc possible de mettre en œuvre cette force dans des conditions contrôlées afin de caractériser les aérosols (Camata et al., 2001).

Un SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*) est constitué d'un analyseur de mobilité différentielle (Differential Mobility Analyzer : DMA) couplé à un compteur de noyaux de condensation (Condensation Particle Counter : CPC). Il permet de déterminer la distribution en taille des particules ultrafines en temps réel (Kasper, 1982). Cette méthode d'analyse, basée sur les propriétés électriques des aérosols peut être caractérisée par quatre étapes successives :

- le marquage des particules, leur conférant un nombre de charges portées et donc une mobilité électrique donnée,
- la séparation et la sélection des particules, reposant sur cette propriété,
- la détection des particules,
- l'inversion des données, permettant de déterminer la répartition granulométrique à partir de la distribution basée sur la propriété étudiée.

IV.2.1 *Définition : La mobilité électrique*

On appellera ici « ion » une particule en suspension dans un gaz ou dans l'air, possédant une charge électrique q . D'après l'expérience de Millikan, q ne peut être qu'un multiple entier de la charge élémentaire e (Renoux and Boulaud, 1998) : $q = p \times e$ (p entier)

Lorsqu'un ion est soumis à un champ électrique \vec{E} , il est soumis à la force électrostatique $\vec{F} = q\vec{E}$ et prend alors une vitesse \vec{v} proportionnelle à \vec{E} : $\vec{v} = z\vec{E}$. Par définition, le coefficient de proportionnalité z s'appelle la mobilité électrique de l'ion. En physique des aérosols, on l'exprime habituellement en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Toute particule possède par ailleurs une mobilité dynamique B définie par $B = \frac{\vec{v}}{\vec{F}}$.

Appliquons cette relation à un ion de charge $q = pe$: $B = \frac{v}{F} = \frac{zE}{qE} = \frac{z}{q}$ soit $z = qB = peB$

Compte-tenu de la relation d'Einstein reliant B au coefficient de diffusion D de la particule :

$B = \frac{D}{K_B T}$, on déduit $\frac{z}{D} = \frac{q}{K_B T} = \frac{pe}{K_B T}$ (relation d'Einstein).

Ici K_B désigne la constante de Boltzmann et T la température absolue. D est fonction du diamètre des particules, il en sera de même pour z .

La mobilité électrique d'un ion diminue lorsque son rayon augmente. La Figure 31 montre les variations de z en fonction du diamètre d_p pour différentes valeurs de p . Ainsi, plus les ions sont petits, plus leur mobilité électrique est importante.

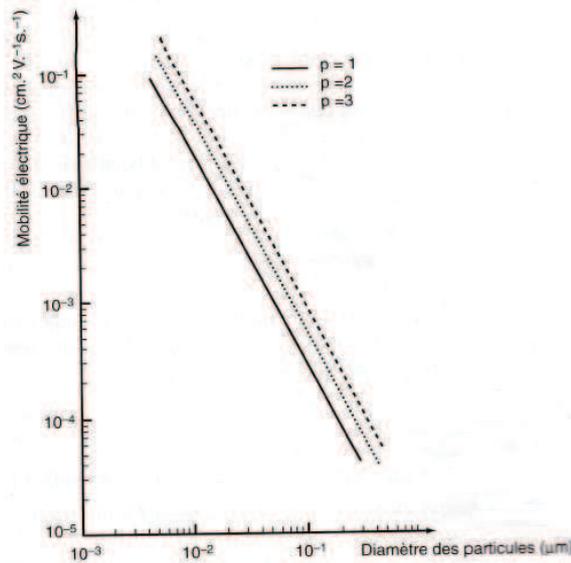


Figure 31 : Evolution de la mobilité électrique en fonction du diamètre des particules portant une, deux ou trois charges électriques élémentaires (Renoux and Boulaud, 1998)

IV.2.2 L'analyseur de mobilité différentielle

Il existe différentes catégories d'analyseurs de mobilité électrique. Ils diffèrent principalement au niveau de l'ordre de grandeur de leurs dimensions géométriques et des paramètres de fonctionnement (tension, débits) en fonction de la gamme de mobilité électrique considérée (Renoux and Boulaud, 1998).

Cependant, ils répondent tous aux critères suivants :

- symétrie axiale,
- présence d'un orifice d'entrée et d'un orifice de sortie,
- distance d'établissement du régime d'écoulement stationnaire très inférieure à la longueur utile de captation.

L'utilisation du SMPS permet d'accéder à l'aide d'une seule mesure à la valeur moyenne de la fonction de répartition en mobilité, sur un intervalle dont la taille dépend de la valeur relative des deux débits et des longueurs de chaque partie de l'électrode (Figure 32) (Kleitiz and Boulaud, 1995).

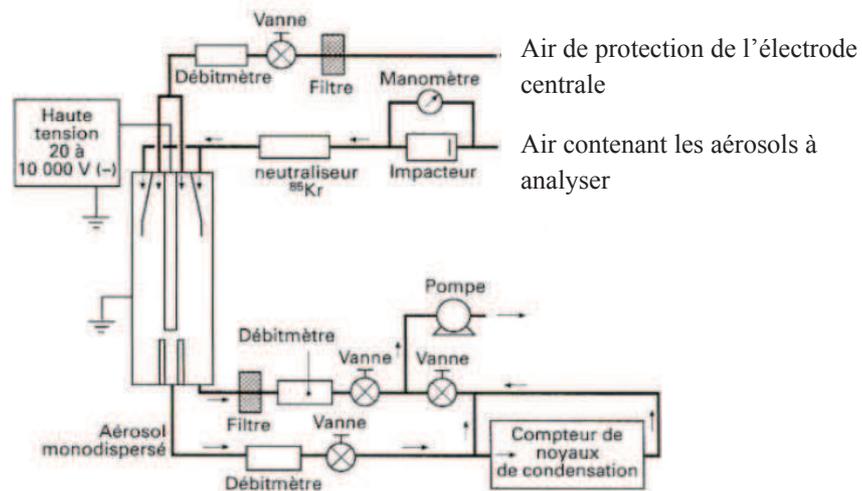


Figure 32 : Principe de fonctionnement d'un analyseur de mobilité électrique différentielle (Kleitiz and Boulaud, 1995)

L'aérosol est d'abord porté à l'équilibre de Boltzmann par passage dans un nuage d'ions bipolaires créé par une source radioactive d'Américium 241, émetteur α . Il entre ensuite à la périphérie du tube extérieur et il est distribué d'une façon régulière sur tout son pourtour. L'air filtré (« sheath air ») pénètre dans l'analyseur le long de l'électrode centrale et contraint le débit d'air contenant l'aérosol à rester le long de l'électrode externe. Il est indispensable que ces deux débits coexistent sans mélange. L'aérosol circule de haut en bas, les particules

chargées positivement étant attirées vers l'électrode centrale portée à un potentiel négatif. Les particules ayant un domaine de mobilité étroit, correspondant aux paramètres de fonctionnement définissant la trajectoire des particules, c'est-à-dire aux particules d'une taille donnée, passeront au travers des orifices placés à la base de l'électrode centrale. Une mesure de concentration de ces particules sélectionnées est alors effectuée en utilisant un compteur de noyaux de condensation CPC (Ku and Maynard, 2005).

Pour les particules, qui ne possèdent qu'une charge élémentaire (particules ultrafines), il est possible de relier la mesure de leur mobilité électrique et la taille réelle de la particule (Gasparini et al., 2004).

IV.2.3 Le compteur de noyaux de condensation

Les compteurs de noyaux de condensation sont largement utilisés pour mesurer la concentration des particules dans le domaine de 2nm à 1µm. Ces instruments fonctionnent en saturant le gaz vecteur avec une vapeur puis en le sursaturant, afin de provoquer la condensation de cette vapeur sur les particules. Les particules grossissent alors jusqu'à une dimension telle qu'elles sont détectables par un dispositif optique classique (Mavliev, 2002).

La Figure 33 présente le principe de fonctionnement d'un compteur de noyaux de condensation (CPC) à flux continu. Dans ce dispositif, l'alcool butylique (butanol) est utilisé comme vapeur saturante. Les particules ont un diamètre de l'ordre de 10µm après grossissement et sont alors aisément détectées (Kleitz and Boulaud, 1995).

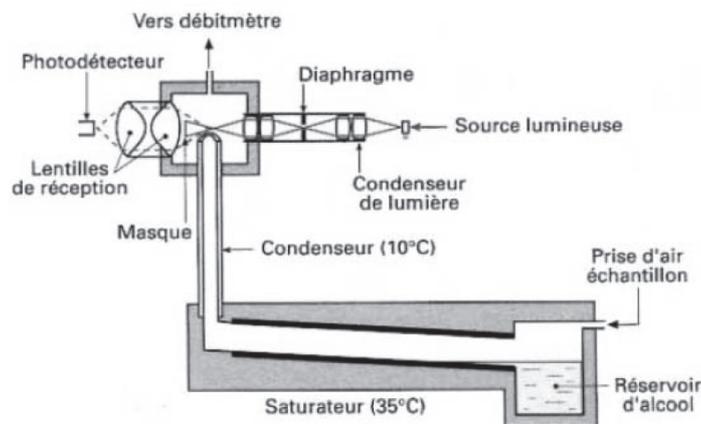


Figure 33 : Principe de fonctionnement d'un compteur de noyaux de condensation (Kleitz and Boulaud, 1995)

Le compteur de noyaux de condensation seul, n'effectue pas de classification en taille mais compte le nombre total de particules, c'est pourquoi il est nécessaire de coupler son utilisation avec un analyseur de mobilité électrique (Handy et al., 2006).

Le traitement des données (taux de comptage) permet enfin d'aboutir à une distribution en dimension correspondant à chaque classe de mobilité explorée. Ce dernier point n'est pas toujours trivial car des particules de dimensions différentes peuvent apparaître dans la même classe de mobilité électrique si elles portent des charges multiples. Dans ce cas, on doit faire appel aux techniques d'inversion. Ces méthodes d'inversion utilisent comme données d'entrée les concentrations de particules recueillies pour une série de valeurs du champ électrique fixé (Frank et al., 2008).

V. Caractérisation chimique des particules

V.1 Techniques de prélèvements des aérosols atmosphériques

La réalisation de prélèvements par impaction en cascade permet d'effectuer une première classification en taille des particules en fonction de leur diamètre aérodynamique au préalable des analyses chimiques (Renoux and Boulaud, 1998).

V.1.1 *Définition : le diamètre aérodynamique*

Le diamètre aérodynamique d_a est le diamètre d'une sphère ayant la même vitesse limite de chute que la particule et une masse spécifique égale à 1 g/cm^3 . Dans le cas d'un ensemble de particules quelconques, il est donné par la relation suivante (Renoux and Boulaud, 1998) :

$$d_a = \sqrt{\frac{\rho}{\chi}} d_{50}$$

où ρ est la masse spécifique de l'aérosol, χ le facteur de forme dynamique et d_{50} le diamètre médian en masse de la distribution granulométrique des aérosols.

Il est donc possible de ramener tout aérosol à une particule sphérique. Seulement les écarts entre ces différents diamètres sont d'autant plus grands que la forme de la particule s'écarte fortement de celle d'une sphère. La notion de facteur de forme est donc de grande importance pour appréhender le comportement d'un aérosol quelconque.

Le facteur de forme dynamique est défini comme le rapport entre la force de traînée sur la particule non sphérique et celle sur une particule sphérique de même volume et d'égale vitesse limite de sédimentation soit :

$$\chi = \frac{\rho_p}{\rho_m} \left(\frac{d_{ev}}{d_s} \right)^2$$

$\chi = 1$ est égal à l'unité pour une sphère

ρ_p est la masse spécifique de l'aérosol, ρ_m celle du gaz environnant, d_{ev} le diamètre équivalent en volume et d_s le diamètre de Stokes (Kasper, 1982).

V.1.2 Le prélèvement par impaction en cascade

Un impacteur utilise l'inertie des particules transportées dans un flux d'air pour collecter les particules en fonction de leur diamètre aérodynamique. C'est un dispositif simple constitué de deux éléments : une surface de collecte et un orifice d'accélération.

Un flux d'air est aspiré par une pompe à travers l'impacteur. Ce flux d'air passe dans l'orifice d'accélération avant d'être brutalement dévié par la surface de collecte. Les particules du flux d'air ayant une inertie suffisante quitteront la ligne de courant et s'impacteront sur la plaque de collection. Les autres suivront le flux d'air (Figure 34) (Renoux and Boulaud, 1998). Un impacteur permet donc de séparer un ensemble de particules en deux fractions en fonction de leur diamètre aérodynamique. Afin d'obtenir une information plus fine sur la granulométrie des particules, il est possible d'emboîter plusieurs impacteurs les uns sur les autres. L'instrument ainsi formé s'appelle un impacteur en cascade (Tsai and Cheng, 1995). Il est schématisé sur la Figure 34 (Marple and Liu, 1974).

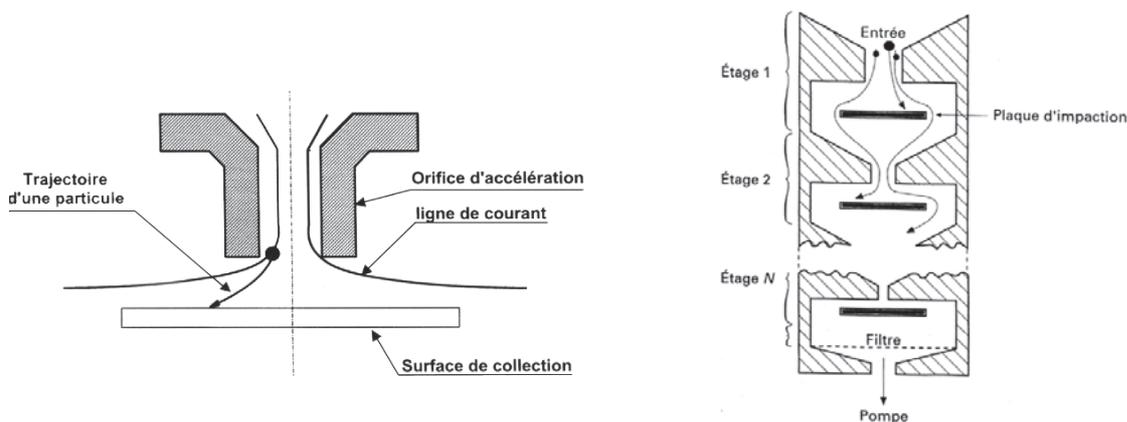


Figure 34 : Principe de collection des particules par impaction (gauche) et schéma de principe d'un impacteur en cascade (Kleitz and Boulaud, 1995)

Le flux d'air passe à travers une série d'orifices (ajutages) de plus en plus étroits, chacun s'ouvrant sur une plaque d'impaction. Comme les orifices d'accélération des étages supérieurs sont plus larges que ceux des étages inférieurs, les vitesses atteintes par le flux d'air augmentent à chaque étage et les particules collectées sont de plus en plus fines. Ainsi, le tri granulométrique s'exprime en terme de diamètres aérodynamiques de coupure (Demokritou et al., 2004). Le diamètre de coupure d'un impacteur est défini comme étant le diamètre qui correspond à une efficacité de collection de 50%, ce qui signifie que plus de 50% des particules de diamètre supérieur à cette valeur seront collectées et moins de 50% des particules de taille inférieure à ce diamètre de « coupure ».

Le principe de fonctionnement de l'impacteur en cascade est contenu dans le nombre de Stokes de la particule, défini par (Kleititz and Boulaud, 1995) :

$$Stk = \frac{\tau U}{R}$$

τ : temps de relaxation de la particule

U : vitesse moyenne du fluide dans l'ajutage

R : rayon de l'ajutage

Ce paramètre représente le rapport entre le temps de relaxation de la particule (temps de réponse dynamique de la particule dans le gaz environnant pour atteindre sa vitesse terminale) et le temps de séjour du fluide le long de la plaque de collection. Il est caractéristique de la collection des particules dans un impacteur. Cependant, il ne décrit pas les effets parasites tels que les pertes sur les parois, les rebonds, le réentraînement (Huang and Lin, 2010; Pak et al., 1992), mais il prédit l'impaction ou non de la particule sur le support de collection.

V.2 Analyses globales des particules

Les analyses globales de particules sont réalisées à partir des échantillons collectés sur les membranes en polycarbonate (NucléoporeTM) installées dans l'impacteur en cascade. Ces analyses nous renseignent sur la composition massique élémentaire dans l'atmosphère. Pour chaque étage, une fraction de la membrane est destinée aux analyses des ions hydrosolubles et l'autre fraction est destinée à l'analyse des éléments inorganiques totaux et des éléments traces métalliques. Les éléments dosés, notamment les métaux, se trouvent en quantités extrêmement faibles (moins de 1µg) et nécessitent donc de travailler dans un environnement

de travail adapté. A ces fins, notre laboratoire est équipé d'une salle à empoussièremement contrôlé (classe ISO 6, avec zones de travail en classe ISO 5).

V.2.1 Analyse des ions hydrosolubles

Après solubilisation en phase aqueuse, les ions inorganiques hydrosolubles (essentiellement Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) sont dosés par chromatographie ionique.

V.2.1.a Protocole d'extraction

Pour analyser les ions présents sur le filtre, il est nécessaire de les extraire en solution aqueuse. Pour cela, un demi-filtre est placé dans 10mL d'eau milli-Q aux ultrasons à 60°C pendant 1h. La solution est ensuite séparée en deux aliquots : un pour le dosage des anions et l'autre pour le dosage des cations. Les solutions sont placées dans des récipients adaptés au passeur automatique d'échantillons de l'appareil appelés « vials », préalablement lavés, sans filtration préalable. Les vials utilisés sont équipés d'une capsule filtrante (seuil de coupure 0,20 μm).

V.2.1.b L'analyse par chromatographie ionique

L'analyse des ions hydrosolubles est réalisée à l'aide d'un chromatographe ionique ICS 90 de marque DionexTM équipé d'un passeur automatique d'échantillon AS40.

La chromatographie ionique est une technique de séparation et d'analyse des espèces ioniques dans des mélanges complexes en solution. Lors d'une analyse, les composés sont répartis entre une phase stationnaire (résine échangeuse d'ions) et une phase mobile (éluant). La séparation s'effectue donc par échange d'ions entre ces deux phases.

L'analyse des anions (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) se fait sur des résines cationiques (groupement fonctionnel : $-\text{NR}_3^+$) alors que l'analyse des cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) se fait avec des résines anioniques (groupement fonctionnel $-\text{SO}_3^-$). Les colonnes de séparation et colonnes de gardes utilisées sont respectivement de type « IonPac AS9-HC » de 4mm et « IonPac AG9-HC » également de 4mm de diamètre pour l'analyse des anions et de type « CS16 5mm » et « CG16 5mm » pour l'analyse des cations (Caudron and Pradeau, 2010).

Le temps d'élué de chacun des composés va dépendre de son affinité avec la résine. Une fois élués, les composés sont détectés par conductimétrie. Le détecteur conductimétrique (DS5 Dionex) mesure la conductance de la solution en appliquant une différence de potentiel alternative entre deux électrodes. Les résultats se présentent sous forme de chromatogrammes et sont traités avec le logiciel Chroméléon© fourni par la société Dionex.

De plus, un suppresseur chimique est placé en sortie de colonne (AMMS III 4mm et CMMSIII 4mm), en amont du détecteur. Il permet d'optimiser le signal d'analyse en minimisant la conductivité de l'éluant, celle-ci étant élevée comparée à celle des analytes.

Le principe du suppresseur chimique en chromatographie ionique est illustré avec la Figure 35 pour l'analyse des anions (Dionex, 2009).

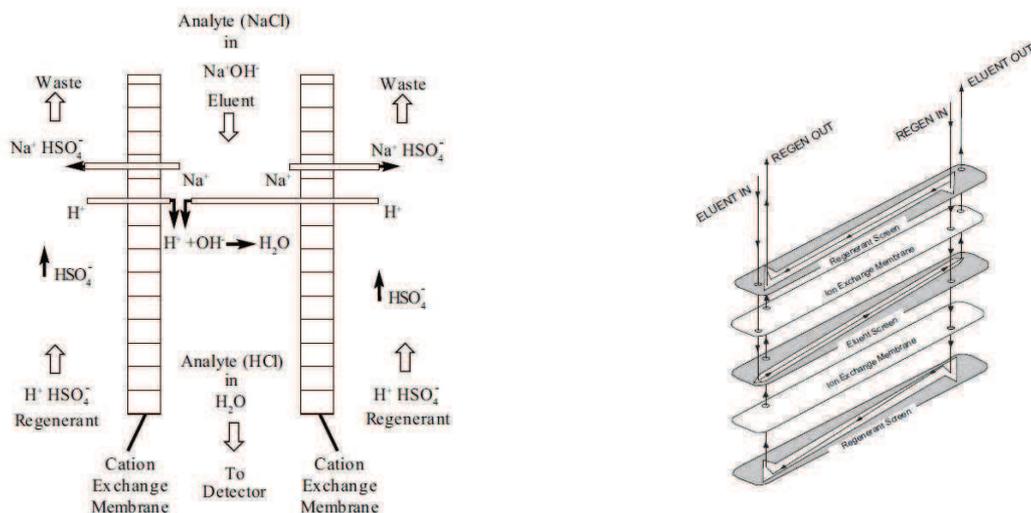


Figure 35 : Principe de fonctionnement du suppresseur chimique anionique AMMS III (Dionex)

L'éluant et les analytes traversent les compartiments du suppresseur, séparés des compartiments « régénérant » par des membranes microporeuses. Le régénérant traverse ainsi le compartiment voisin du compartiment « éluant + analytes » à contre-courant. La membrane permet ainsi l'échange d'ions (Figure 35). Dans l'exemple ci-dessus, il y a échange entre les protons du régénérant (H⁺) et les cations présents dans l'éluant (Na⁺). Les anions issus de l'échantillon sont convertis en acides forts et ont donc une conductivité importante, tandis que l'éluant est transformé en acides faibles (dans notre cas l'acide carbonique CO₂, H₂O ou H₂CO₃), avec une conductivité beaucoup plus faible, ce qui améliore considérablement le rapport signal/bruit du chromatogramme et donc la limite de détection de la technique.

Les conditions opératoires sont indiquées dans le Tableau 8 :

	Analyse des anions	Analyse des cations
<i>Eluant</i>	Na ₂ CO ₃ 12mM + NaHCO ₂ 5mM	Acide méthane sulfonique [MSA] 36 mM
<i>Débit</i>	1 mL/min	1 mL/min
<i>Régénérant</i>	H ₂ SO ₄ 25mM	Hydroxide de tétrabutylammonium [TBAOH] 150 mM
<i>Volume injecté</i>	25µL	25 µL
<i>Température</i>	T°amb	T°amb

Tableau 8 : Conditions opératoires pour l'analyse des ions hydrosolubles par chromatographie ionique

V.2.1.c Optimisation de la méthode d'analyse par chromatographie ionique

Les prélèvements sont de courte durée (20 minutes) et les membranes en polycarbonate sont coupées en deux fractions égales pour permettre à la fois l'analyse des ions hydrosolubles et l'analyse des éléments inorganiques totaux. Les concentrations dans nos échantillons sont donc à des teneurs très faibles, de l'ordre du ppb (µg/L en solution aqueuse). Ainsi, il est nécessaire d'optimiser les limites de détection et de quantification de l'analyse par chromatographie ionique.

La limite de détection (L_D) est la plus petite concentration de l'analyte pouvant être détectée, mais non quantifiée dans les conditions expérimentales décrites par la méthode.

La limite de quantification (L_Q) est la plus petite concentration de l'analyte pouvant être quantifiée, dans les conditions expérimentales décrites par la méthode.

Elles sont calculées de la façon suivante (Schibler et al., 2007) :

$$L_D = 3 \times h_{\max} \times R$$

$$L_Q = 10 \times h_{\max} \times R$$

h_{\max} est le maximum du signal du bruit de fond sur une fenêtre correspondant à 10 fois la largeur du pic à mi-hauteur de part et d'autre du temps de rétention (µS)

R est le facteur de réponse quantité/signal (concentration/hauteur du pic en µg.L⁻¹.µS⁻¹)

Afin de réduire au maximum ces limites, une colonne de pré-concentration (TAC-LP1 ou TCC-LP1) est introduite dans la boucle d'échantillonnage. Elle permet de concentrer en moyenne 60 fois l'échantillon (injection de 5 mL en 3 injections).

La Figure 36 représente à droite, un chromatogramme de solutions étalons (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) à une concentration de 80 ppb obtenu sans colonne de pré-concentration et à gauche un chromatogramme de la même solution à une concentration de 30 ppb, obtenu avec une colonne de pré-concentration.

La mise en place d'une colonne de pré-concentration pour l'analyse des anions (TAC) améliore nettement la sensibilité. Par exemple, l'ion chlorure a une hauteur de pic d'environ $0,05\mu S$ pour une concentration de 80 ppb sans TAC alors que la hauteur de pic est de $0,5\mu S$ pour une concentration de 10 ppb avec TAC.

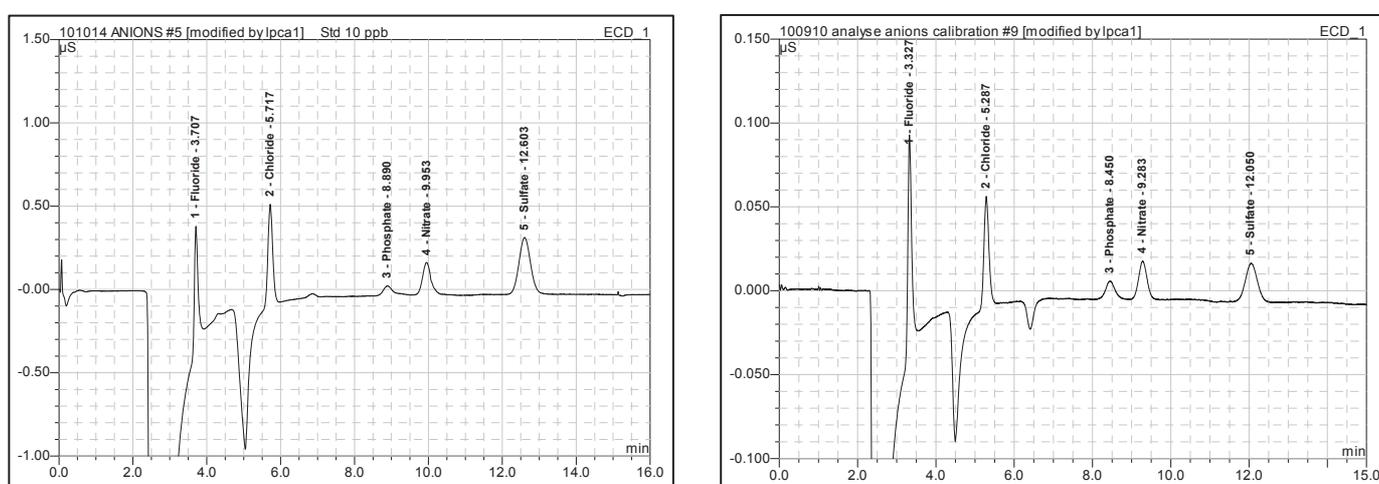


Figure 36 : Analyse d'un standard d'anions (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) avec TAC (figure de gauche) et sans TAC (figure de droite) pour des concentrations respectives 30 et 80 ppb

La Figure 37 représente à droite, un chromatogramme de solutions étalons (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) à une concentration de 50 ppb obtenu sans colonne de pré-concentration et à gauche un chromatogramme de la même solution à une concentration de 10 ppb, obtenu avec une colonne de pré-concentration.

De même que précédemment, la mise en place d'une colonne de pré-concentration pour l'analyse des cations (TCC) améliore nettement la sensibilité. Par exemple, l'ion sodium a une hauteur de pic de $0,15\mu S$ pour une concentration de 50 ppb sans TCC alors que la hauteur du pic est de $3,5\mu S$ pour une concentration de 10 ppb avec TCC.

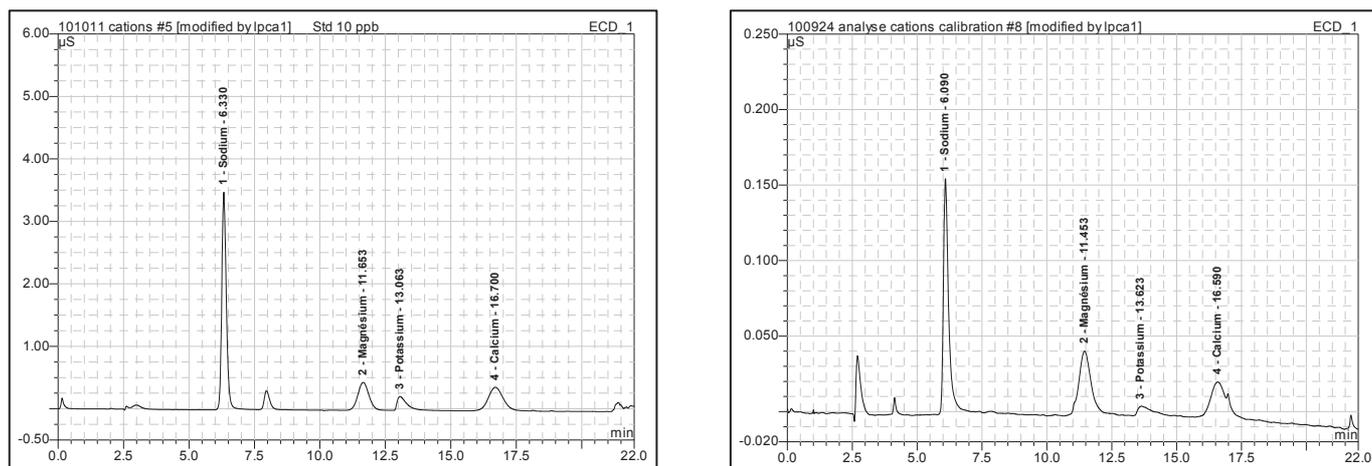


Figure 37 : Analyse d'un standard de cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) avec TCC (figure de gauche) et sans TCC (figure de droite) pour des concentrations respectives de 10 et 50 ppb

Les tableaux 9 et 10 indiquent les temps de rétention de chacun des composés ainsi que leurs limites de détection (LD) et de quantification (LQ) obtenues pour chaque ion avec et sans colonne de pré-concentration.

Ions analysés	Temps de rétention (min)	sans TAC		avec TAC	
		LD($\mu\text{g/L}$)	LQ($\mu\text{g/L}$)	LD($\mu\text{g/L}$)	LQ($\mu\text{g/L}$)
F^-	2,0	$2,0 \pm 0,7$	$6,6 \pm 2,3$	$0,8 \pm 0,5$	$2,7 \pm 1,7$
Cl^-	5,4	$6,9 \pm 4,3$	$23,1 \pm 14,2$	$0,4 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,3$
PO_4^{3-}	8,4	$21,8 \pm 5,7$	$72,8 \pm 18,9$	$1,6 \pm 0,4$	$5,3 \pm 1,2$
NO_3^-	9,5	$12,1 \pm 3,6$	$40,2 \pm 11,9$	$1,0 \pm 0,3$	$3,3 \pm 1,1$
SO_4^{2-}	12,1	$9,2 \pm 2,8$	$30,5 \pm 9,6$	$0,5 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,9$

Tableau 9 : Limites de détection et de quantification de l'analyse des anions par chromatographie ionique avec et sans colonne de pré-concentration (TAC)

Ions analysés	Temps de rétention (min)	sans TCC		avec TCC	
		LD($\mu\text{g/L}$)	LQ($\mu\text{g/L}$)	LD($\mu\text{g/L}$)	LQ($\mu\text{g/L}$)
Na^+	6,0	$1,6 \pm 0,1$	$5,5 \pm 0,3$	$0,4 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$
Mg^{2+}	11,4	$6,4 \pm 1,4$	$21,5 \pm 4,7$	$1,1 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,5$
K^+	13,1	$32,3 \pm 9,1$	$107,6 \pm 30,5$	$2,3 \pm 0,2$	$7,6 \pm 0,8$
Ca^{2+}	16,4	$9,4 \pm 3,0$	$31,4 \pm 10,1$	$0,8 \pm 0,6$	$2,8 \pm 2,0$

Tableau 10 : Limites de détection et de quantification de l'analyse des cations par chromatographie ionique avec et sans colonne de pré-concentration (TCC)

L'introduction d'une colonne de pré-concentration dans la boucle d'échantillonnage permet clairement de diminuer et donc d'améliorer les limites de détection et de quantification. Cette étape est indispensable afin de pouvoir doser les concentrations en ions PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , K^+ et Ca^{2+} contenus dans nos échantillons.

V.2.1.d Validation de la méthodologie analytique

Afin de valider la méthode d'analyse des ions hydrosolubles par chromatographie ionique, notamment avec l'introduction d'une colonne de pré-concentration dans la boucle d'échantillonnage, des tests ont été réalisés à partir d'une eau certifiée de référence (Acid Rain Water AES-05) fournie par le NRC Canadien. Les éléments Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-} ont été dosés.

Les résultats des taux de recouvrement sont présentés sur la Figure 38. Ces taux de recouvrement représentent le rapport entre les concentrations élémentaires analysées par nos soins et la valeur certifiée. Les valeurs certifiées sont reportées en rouge. Les barres d'erreur correspondent à deux fois la valeur de l'écart type, à la fois pour les valeurs mesurées (en noir) et pour les valeurs certifiées (en rouge).

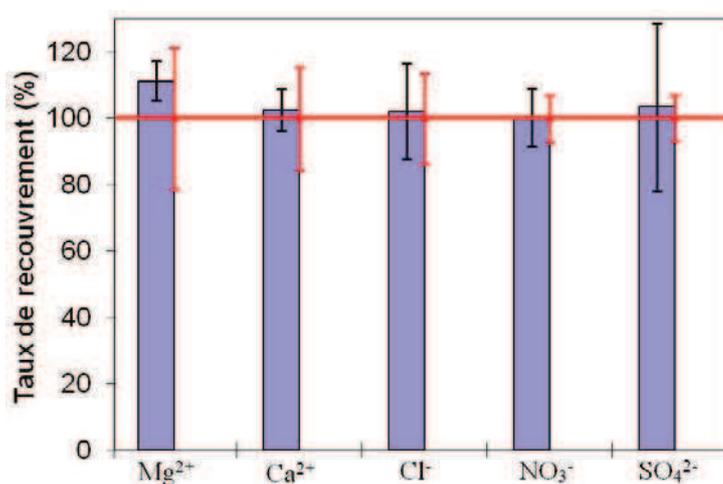


Figure 38 : Taux de recouvrement obtenu pour l'échantillon certifié (Acid Rain Water AES-05), dosé par chromatographie ionique

Les taux de recouvrement sont acceptables. Le protocole d'analyse des ions par chromatographie ionique est donc validé.

V.2.2 Analyse des éléments inorganiques totaux

Après digestion acide, les éléments inorganiques totaux (Al, Si, Na, K, Ca, Mg) ainsi que les éléments traces métalliques (Fe, Zn, Mn, Cr, Ni, Pb, Cd) sont dosés par absorption atomique (GFAAS) ou par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) selon les concentrations rencontrées.

V.2.2.a Minéralisation des particules

La minéralisation des aérosols atmosphériques est généralement effectuée par voie humide par un mélange d'acides (Pekney and Davidson, 2005; Yang et al., 2002). Même si toutes les réactions sont influencées par la spéciation de l'élément et la matrice de l'échantillon, le choix des acides peut se faire à partir des potentiels standards. Les métaux suffisamment réducteurs tels que le Zn (Zn^{2+}/Zn $E^{\circ}_{298} = -0,76V$) sont oxydés par les ions H^+ alors que les autres tels que Ag (Ag^+/Ag $E^{\circ}_{298} = 0,8V$) sont oxydés par des oxydants plus énergiques comme l'acide nitrique (NO_3^-/HNO_2 $E^{\circ}_{298} = 0,94V$). Certains auteurs utilisent HCl, associée à HNO_3 pour former l'eau régale. D'autres utilisent également du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (H_2O_2/H_2O $E^{\circ}_{298} = 1,76V$) en plus de l'acide nitrique afin d'oxyder la matière organique. Enfin l'ajout de HF permet de minéraliser les aluminosilicates.

Les particules ont été collectées sur des membranes en polycarbonate (NucleporeTM). Un demi-filtre est minéralisé à l'aide d'un digesteur micro-ondes en système fermé (Mars 5 de marque CEM- μ Waves). Le Tableau 11 reprend le programme thermique utilisé.

Etape	Puissance	Rampe	Pression de contrôle	Température de contrôle	Palier
1	1200W	15min	$5,52 \cdot 10^6 Pa$	170°C	2min30
2	1200W	3min	$5,52 \cdot 10^6 Pa$	185°C	25min

Tableau 11 : Programme thermique en deux étapes utilisé avec le digesteur micro-ondes

Le demi-filtre est placé dans un matras en PTFE contenant 12mL de mélange réactionnel (2mL H_2O_2 , 8mL HNO_3 , 1mL HCl et 1mL HF). Les solutions sont minéralisées dans le digesteur micro-ondes puis sont transvasées dans des flacons en Téflon de 20 mL et évaporées jusqu'à la goutte à l'aide d'un système de chauffage, en salle à empoussièrement contrôlé (dite « salle blanche »). Celles-ci sont ensuite reprises dans 10 mL d'eau milli-Q. Les

différents aliquots sont analysés par GFAAS ou ICP-MS après filtration sur membrane de porosité 0,45 μm (Référence : Minisart™ SRP diamètre 15mm en polyéthylène). Les acides utilisés pour les minéralisations sont de qualité « Suprapur ».

V.2.2.b Spectrométrie d'absorption atomique (GFAAS)

L'analyse des éléments Fe, Mn et Zn est réalisée en mode four, sur un spectromètre Perkin-Elmer AAnalyst 600, équipé d'une correction du bruit de fond par effet Zeeman ainsi que d'un passeur automatique d'échantillons AS800.

Un faisceau de lumière monochromatique de fréquence ν , caractéristique de l'élément à doser, est envoyé dans une vapeur atomique de cet élément.

La Figure 39 schématise très succinctement le principe de l'absorption atomique (Vandegans and De Kersabiec, 1997). Les atomes, initialement à l'état fondamental E_0 peuvent alors passer à l'état excité E_n par absorption d'un quantum d'énergie égal à la différence d'énergie entre les deux niveaux E_0 et E_n : $\Delta E = E_n - E_0 = h\nu$.

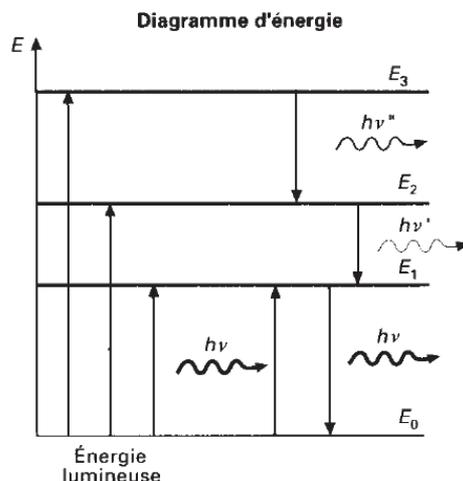


Figure 39 : Principe général de la spectrométrie d'absorption : schéma simplifié des niveaux d'énergie et des transitions électroniques possibles (Vandegans and De Kersabiec, 1997)

La mesure de l'intensité lumineuse avant (I_0) et après (I) le passage dans la vapeur atomique permet de déterminer le pourcentage d'absorption. La quantité de photons absorbés est proportionnelle au nombre d'atomes de l'élément sur le trajet optique, donc à sa concentration selon la loi de Beer-Lambert (Vandegans and De Kersabiec, 1997) :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = k l C$$

k : coefficient d'absorption molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

l : épaisseur (cm) de la solution traversée

C : concentration de l'élément à doser

Tout instrument d'absorption atomique contient les mêmes éléments de base (Figure 40) :

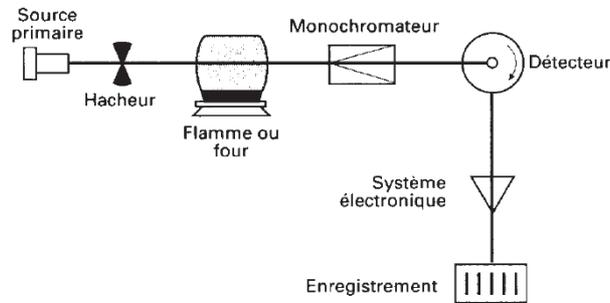


Figure 40 : Schéma de principe d'un appareil d'absorption atomique (Vandegans and De Kersabiec, 1997)

- une source de lumière (source primaire), qui produit une radiation caractéristique de l'élément à doser λ_0 ,
- un système pour moduler le rayonnement provenant de la source,
- un atomiseur dont le rôle est de produire un nuage d'atomes à l'état fondamental,
- un monochromateur qui sert à éliminer toutes les radiations autres que celles à la longueur d'onde λ_0 ,
- un détecteur couplé à un système électronique pour enregistrer et traiter les signaux.

Dans notre cas, la vapeur atomique est obtenue en portant l'échantillon dans un four tubulaire, avec plate-forme, chauffé transversalement à 2000-3000°C.

Il existe par ailleurs deux grands types d'absorptions :

- les absorptions spécifiques correspondant à l'absorption de lumière par les atomes de l'élément à doser,
- les absorptions non spécifiques dues à l'absorption de la lumière par d'autres éléments ou par des particules interférentes.

L'absorption non spécifique est corrigée grâce à l'effet Zeeman. Cet effet s'explique par la démultiplication des niveaux d'énergie lorsqu'un atome est soumis à un champ magnétique. Cet effet agit sur les niveaux d'énergie de l'atome et donc sur les transitions électroniques et provoque un élargissement des profils d'absorption. La Figure 41 illustre l'observation de l'effet Zeeman sur l'atome de Ca. Si le champ magnétique est nul ($B=0$), on observe la raie du

Ca à la longueur d'onde de 422,6 nm. Par contre, lorsque le champ magnétique n'est pas nul ($B \neq 0$), si l'observation est faite dans la direction du champ magnétique, la radiation initiale a disparu et a été remplacée par un doublet. Si l'observation est faite dans la direction perpendiculaire à celle du champ magnétique, on constate la présence d'un triplet dont les trois composantes sont polarisées linéairement (Pinta et al., 1982).

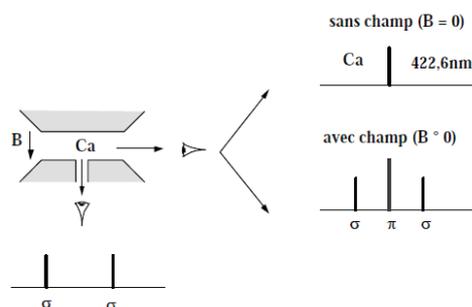


Figure 41 : Observation de l'effet Zeeman sur les atomes : Effet d'un champ magnétique sur la raie du Ca (Pinta et al., 1982)

L'action du champ magnétique sur les atomes en état d'émission provoque donc la séparation de chaque raie en plusieurs composantes polarisées. Ce phénomène est à l'origine d'une méthode de correction du bruit de fond. Le système de mesure utilise le principe de polarisation de la lumière dans un champ magnétique. Lorsque le polariseur est parallèle au plan de polarisation de la composante π de la raie, la mesure correspond à l'absorbance de l'élément et du bruit de fond. Quand le polariseur est croisé (tourné de 90°), il ne laisse passer que l'absorption du bruit de fond (non polarisé). Quant à la composante σ , elle se trouve décalée de sa position d'origine (Rouessac, 1992). De plus, l'ajout de modificateur de matrices chimique permet d'améliorer le rendement et la spécificité de l'atomisation (Hoenig and De Kersabiec, 1989).

Enfin, le dosage de chaque élément nécessite la mise au point de programmes électrothermiques spécifiques à la matrice donnée. Ce programme se déroule en trois étapes principales : le séchage, la décomposition (de la matrice de l'échantillon) et l'atomisation.

Les programmes électrothermiques utilisés pour le dosage du Fe, Mn et Zn sont présentés dans le Tableau 12 :

	Fe (248,3nm)			Mn (=279,5nm)			Zn (=213,9nm)		
	T (°C)	Montée (s)	Maintien (s)	T (°C)	Montée (s)	Maintien (s)	T (°C)	Montée (s)	Maintien (s)
Séchage	120	5	40	130	15	30	120	5	40
Décomposition	1400	20	20	1300	10	20	700	10	203
Atomisation	2400	0	5	1900	0	5	1800	0	0
Modificateur Pour 5µL injectés	15µg Mg(NO ₃) ₂			5µg Pd + 3µg Mg(NO ₃) ₂			/		

Tableau 12 : Programmes électrothermiques utilisés pour le dosage du Fe, Mn et Zn dans les aérosols atmosphériques par GFAAS

Le débit d'argon est maintenu à 250 mL/min pendant toutes les étapes, excepté l'atomisation. Au cours de celle-ci, durant laquelle la mesure est effectuée, le flux d'argon est arrêté de manière à ce que le faisceau lumineux intercepte le plus grand nombre d'atomes libres.

Les conditions opératoires sont :

pour Fe : volume de travail : 20 µL d'échantillon + 5 µL de modificateur de matrice

pour Mn : volume de travail : 20 µL d'échantillon + 5 µL de modificateur de matrice

pour Zn : volume de travail : 20 µL d'échantillon

V.2.2.c Spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS)

Les analyses des éléments Al, Ca, Cd, Cu, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, V, Zn ont été réalisées sur un spectromètre de masse (ICP-MS) de marque Varian (modèle 820-MS) équipé d'un passeur automatique d'échantillon (SPS3). La Figure 42 schématise le principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse couplé à un plasma inductif (ICP-MS).

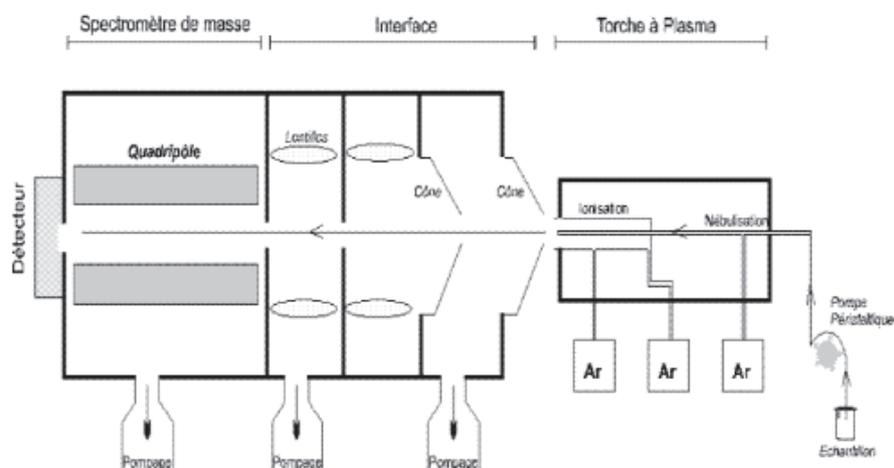


Figure 42 : Schéma de principe d'un ICP-MS (Bouchoux and Sablier, 2005)

La spectrométrie de masse de plasma à couplage inductif est une technique permettant la quantification simultanée d'un grand nombre d'éléments. L'échantillon, liquide, est dans un premier temps nébulisé. L'aérosol produit est ensuite transporté sous flux d'argon vers un plasma d'argon à près de 6000K. Les éléments y sont atomisés et en partie ionisés. Les ions formés dans le plasma sont capturés par un champ électrostatique et dirigés vers le spectromètre de masse (quadripôle). Le spectromètre de masse est utilisé comme filtre de masse et transmet sélectivement les ions selon leur rapport masse sur charge (m/z). Les ions sont capturés et le signal obtenu amplifié par un multiplicateur (Bouchoux and Sablier, 2005).

Ce système est également équipé d'une interface de collisions réactionnelles (CRI : Collision Reaction Interface), placée entre les cônes « échantillonneur » et « écorceur ». Lorsque l'interface de collision est utilisée, elle est pressurisée avec un gaz (H_2 ou He) agissant sur les interférences en modifiant la composition du plasma échantillonné dans l'interface. L'interférence est modifiée par un mécanisme collisionnel (He) ou réactionnel (H_2) (Figure 43). Il permet notamment, de limiter les interférences isobariques élémentaires.

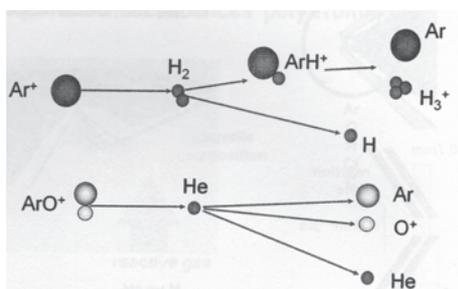


Figure 43 : Action du gaz de collision utilisé (He ou H_2) dans l'interface de collisions réactionnelles (CRI) en ICP-MS (Gerome, 2007)

Le gaz « He » agit par collision sur les espèces les plus volumineuses (ions de grande taille, ions polyatomiques) tandis que le gaz « H_2 » agit sur les argides en réagissant avec l'argon (Figure 43). Par ailleurs, il peut également agir par collision sur certaines molécules polyatomiques.

Pour notre étude, les éléments Al, Mg, Cr, Zn, Cd et Pb sont dosés par ICP-MS sans gaz de collision. Les éléments V, Ni et Cu sont dosés avec l'utilisation de He comme gaz de collision tandis que les éléments Fe et Mn sont dosés avec H_2 comme gaz de collision au niveau de l'interface CRI.

Après allumage du plasma, un temps de stabilisation de 45 minutes est nécessaire. Pendant ce temps, une solution d'eau acidifiée à 2% en volume traverse l'instrument de mesure afin de nettoyer l'appareil. Les conditions opératoires sont données dans le Tableau 13. L'instrument est étalonné à partir de solutions multi-élémentaires réalisées par dilution de solutions mono-élémentaire de 1000 ppm.

	CRI : He	CRI : sans gaz	CRI : H ₂
Flow Parameter (L/min)			
Plasma flow	15,5	15,5	15,5
Auxiliary flow	1,55	1,55	1,55
Sheath Gas	0,23	0,23	0,21
Nebulizer flow	1,05	1,05	1,01
Torch Alignment (mm)			
Sampling depth	6,5	6,5	6,5
RF Power	1,43	1,43	1,43
Pump Rate (rpm)	3	3	3
Stabilization Delay (s)	45	45	45
Ion Optics (volts)			
First extraction lens	-21	-3	-27
Second extraction lens	-161	-183	-170
Third extraction lens	-200	-289	-216
Corner lens	-219	-310	-225
Mirror lens left	42	40	25
Mirror lens right	9	30	9
Mirror lens bottom	17	25	17
Entrance lens	1	3	1
Fringe bias	-2,8	-3	-2,8
Entrance plate	-50	-65	-50
Pole bias	0	0	-0,5
CRI (mL/min)			
Skimmer gas source	He	OFF	H ₂
Sampler gas source		OFF	
Skimmer flow	90	105	80
Sampler flow		0	

Tableau 13 : Conditions opératoires de l'analyse des éléments par ICP-MS

V.2.2.d Validation de la méthodologie analytique

Afin de connaître le rendement de la minéralisation acide choisie, des tests ont été réalisés à partir d'un matériau certifié de référence (NIST Urban Particle Material 1648). Les éléments Al, Fe, Zn, Mn, Pb, Cr, Ni, Cu, Cd et V ont été analysés par ICP-MS après digestion acide de l'échantillon sous micro-ondes. Les résultats des taux de recouvrement obtenus sont présentés sur la Figure 44. Les valeurs certifiées sont reportées en rouge et les barres d'erreur

correspondent à deux fois la valeur de l'écart type, à la fois pour les valeurs mesurées et certifiées.

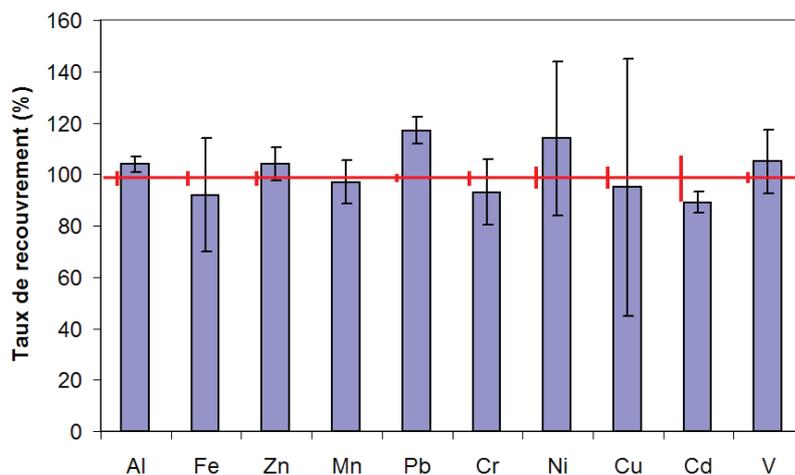


Figure 44 : Taux de recouvrement obtenu pour l'échantillon certifié (NIST1648-Urban Particulate Matter), dosé par ICP-MS

Les taux de recouvrement sont acceptables. Le protocole de digestion acide est donc correctement adapté aux particules urbaines.

Par ailleurs, ces mesures ont permis de déterminer les limites de détection pour chaque élément. Celles-ci sont reprises dans le Tableau 14.

	LD (ppb)
V	3,0
Ni	3,4
Cu	5,1
Al	10,7
Mg	6,2
Cr	54,3
Zn	19,8
Cd	0,1
Pb	5,1
Mn	1,2
Fe	5,5

Tableau 14 : Limites de détection (LD) des éléments dosés par ICP-MS (calculées en mesurant trois fois la valeur de l'écart-type sur les blancs analytiques)

V.2.3 Optimisation de la découpe des membranes en polycarbonate

Les prélèvements destinés à l'analyse globale de particules ont été réalisés sur des membranes en polycarbonate dont une fraction est destinée à l'analyse des ions hydrosolubles par

chromatographie ionique et l'autre fraction est destinée à l'analyse des éléments inorganiques totaux par ICP-MS.

La découpe de ces membranes nécessite d'être optimisée afin de vérifier qu'elle n'engendre pas un biais dans la mesure, lié à une éventuelle hétérogénéité de répartition des particules collectées sur le support. Pour ce faire, deux prélèvements de 8h ont été réalisés en parallèle, sur le toit du laboratoire à Dunkerque, à l'aide de deux impacteurs en cascade.

Les concentrations obtenues pour les demi-filtres A et B, après digestion acide sous micro-ondes et dosage par ICP-MS sont présentées sur la Figure 45. La droite centrale en trait plein correspond à l'équation $y=x$. Les droites en pointillées correspondent à une variation de cette valeur de $\pm 20\%$. Les couleurs bleu et rouge correspondent à chacun des impacteurs employés.

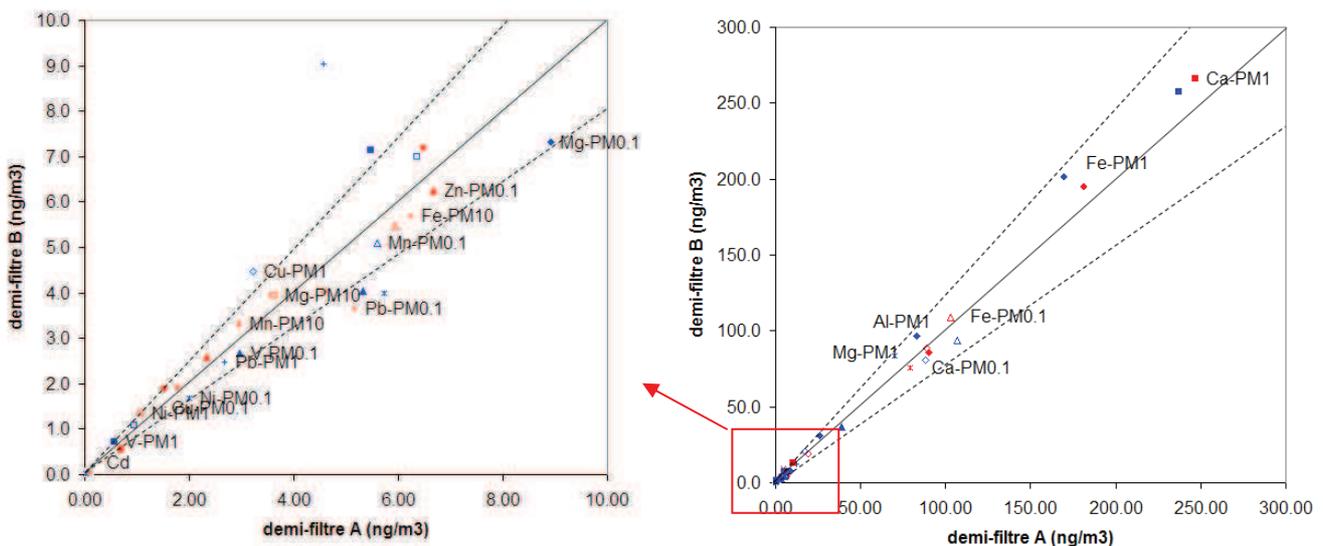


Figure 45 : Optimisation de la découpe des membranes en polycarbonate en deux fractions identiques (A et B) pour deux prélèvements effectués en parallèle (impacteur « rouge » et impacteur « bleu »)

Les concentrations obtenues pour les demi-filtres A et B sont comparables à $\pm 20\%$ près, ce qui valide, la procédure de découpe des filtres en demi-filtres destinés respectivement aux analyses par chromatographie ionique et par ICP-MS. Par ailleurs, les deux prélèvements effectués en parallèle avec les deux impacteurs aboutissent aux mêmes teneurs en métaux (Figure 45, symboles de même forme mais de couleurs différentes), ce qui nous permet d'envisager l'utilisation, sans distinction aucune, des deux impacteurs disponibles au laboratoire.

V.3 Apport des techniques micro-analytiques

V.3.1 *Intérêt de l'analyse individuelle de particules*

L'analyse globale de particules atmosphériques fournit une information sur la composition moyenne de l'échantillon et sur les teneurs atmosphériques. L'interprétation des résultats d'analyses de composition totale est basée sur l'hypothèse simplificatrice, soit d'un mélange interne, c'est à dire que toutes les particules contiennent des mélanges identiques de toutes les espèces chimiques présentes, soit d'un mélange externe, dans lequel chaque particule ne contient qu'une seule espèce chimique. Or la phase particulaire de l'aérosol atmosphérique est très hétérogène et constituée à la fois de mélanges internes et externes de composés. Les variations de composition sont donc extrêmement sensibles d'une particule à une autre, c'est pourquoi l'analyse individuelle des particules est d'un grand intérêt pour décrire plus finement la nature de l'échantillon (Chen et al., 2005). Ceci est particulièrement vrai lorsqu'il s'agit de rendre compte de l'évolution rapide de la composition élémentaire des particules.

D'autre part, l'analyse globale des particules atmosphériques permet de fournir une information sur la distribution granulométrique des éléments chimiques par le biais d'un échantillonnage adapté. Le prélèvement des particules atmosphériques par impaction en cascade suivi de l'analyse élémentaire globale de chaque étage permet d'attribuer une composition moyenne à des gammes de tailles de particules réduites selon les diamètres de coupure des étages (Demokritou et al., 2004). Cependant en pratique, les particules effectivement collectées sur chaque étage ont des tailles géométriques variables, qui s'expliquent entre autre par les effets de réentraînement dans le flux d'air, de rebonds sur les parois internes, de fragmentation ou d'agglomération (Pak et al., 1992). L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) permet quant à elle, d'affecter une taille physique à chaque particule et donne accès à la distribution en taille continue et non plus discrète. La distribution granulométrique obtenue correspond cependant à une granulométrie sèche car les particules sont déshydratées sous le vide de la chambre du microscope (McMurry, 2000).

De manière tout à fait complémentaire à la spectrométrie d'émission X qui offre une analyse élémentaire des particules atmosphériques, la spéciation des métaux de transition au sein des particules atmosphériques peut être déterminée par la microscopie électronique à transmission, associée à la spectrométrie par perte d'énergie des électrons (TEM-EELS). En

effet, une application importante de l'EELS est la détermination des paramètres chimiques tels que le degré d'oxydation des éléments (Daulton and Little, 2006).

V.3.2 Microspectrométrie d'émission X à dispersion d'énergie (MEB-EDS)

V.3.2.a Principe

Cette technique micro-analytique est une technique non destructive capable de renseigner à la fois sur la morphologie et la composition des aérosols atmosphériques et ce, directement à l'échelle de la particule.

Un microscope électronique à balayage est donc constitué des éléments suivants (Figure 46) :

- Une colonne électronique, comprenant un canon à électrons, plusieurs lentilles électromagnétiques, un certain nombre de bobines électriques d'alignement et de réglages, et un dispositif de balayage électronique du faisceau. Cette colonne est maintenue sous vide.
- Une chambre « objet », où est introduit l'échantillon,
- Un ensemble de détecteurs,
- Un système de visualisation des images et d'exploitation des informations en provenance de l'échantillon,
- Un ensemble de pilotage et de contrôle informatique.

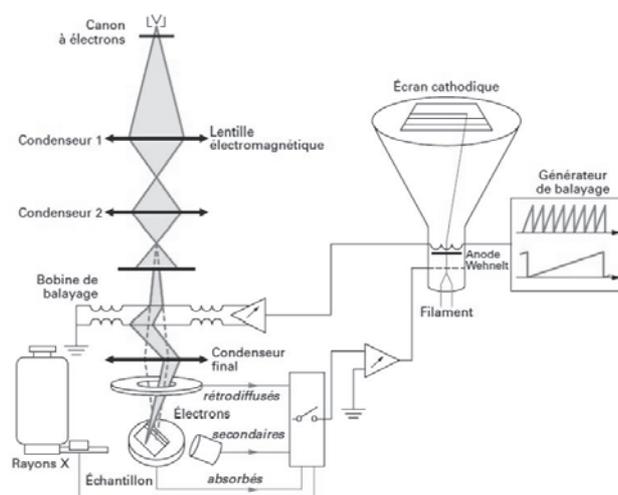


Figure 46 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (Paqueton and Ruste, 2006)

L'instrument permet donc de former un pinceau quasi-parallèle, très fin (jusqu'à quelques nanomètres) d'électrons fortement accélérés par des tensions ajustables de 10 à 30kV (Paqueton and Ruste, 2006). Les particules sont déposées sur un support et sont individuellement frappées sous vide par le faisceau d'électrons. La détection des électrons secondaires émergents sous l'impact du faisceau permet d'obtenir des images de la surface observée avec un pouvoir séparateur inférieur à 5nm et une grande profondeur de champ (Thiriy et al., 1995). Les interactions électrons-particules engendrent par ailleurs un spectre d'émissions X, caractéristique de la composition chimique élémentaire de la particule.

En utilisant un système de reconnaissance des particules, cette technique peut être automatisée, ce qui permet alors l'analyse de plusieurs milliers de particules par échantillons en quelques heures et donc d'obtenir une base de données représentatives de l'aérosol collecté ainsi qu'une quantification fiable. Cette quantification est ensuite utile pour l'étude des états de mélanges des différents composés au sein des particules. Ainsi, la microscopie électronique à balayage en mode automatisé associée à la spectrométrie d'émissions X (CC-SEM-EDX) est particulièrement adaptée à l'étude des aérosols atmosphériques (Vester et al., 2007).

Les limites de cette technique concernent les particules à caractère volatil ou semi-volatil qui ne sont pas détectées. En effet, elles se volatilisent dans la chambre de mesures sous l'effet du vide poussé et de l'échauffement sous le faisceau d'électrons lors du balayage (Worobiec et al., 2003).

V.3.2.b Conditions opératoires

L'analyse individuelle de particules est réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage LEOTM 438VP. Il est équipé d'un détecteur de RX dispersif en énergie (Gresham Scientific Instrument Ltd) possédant une fenêtre ultra-mince en polymère (Moxtek AP1.3) permettant ainsi la détection des éléments légers (C, N, O,) mais aussi des éléments plus lourds (Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb...). Seuls les éléments gazeux à l'état naturel ne peuvent être évidemment détectés. Pour notre étude, la tension d'accélération du faisceau d'électrons est fixée à 15kV et le courant de sonde à 200 pA. Le temps de comptage pour l'acquisition d'image est de 20 secondes. Au préalable à une série d'analyse, la chambre « objet » où est introduit l'échantillon est décontaminée avec un

système de nettoyage oxydant Evactron® pendant 999s. Une fois l'échantillon introduit, sa surface est nettoyée à l'aide de ce même système pendant 99s. L'Evactron® permet d'éviter une contamination du vide par les hydrocarbures. Ces derniers sont oxydés par les radicaux oxygène pour former H₂O, CO et CO₂ sous forme gazeuse, qui sont facilement évacués sous vide de la chambre d'observation.

Afin que l'étude soit statistiquement fiable, environ 1000 particules par étage d'impaction, choisies aléatoirement, sont analysées (Choël et al., 2010). Pour ce faire, l'analyse par MEB-EDS est réalisée en mode automatisé à l'aide du logiciel Link ISIS Series 300 Microanalysis system [Oxford Instruments®]. Elle permet d'identifier les différentes associations élémentaires typiquement rencontrées dans l'aérosol échantillonné et de classer les particules en grandes catégories, en vue de renseigner sur leurs différents modes de génération, leur origine et les transformations qu'elles ont éventuellement subies durant leur transport atmosphérique (Choël et al., 2007).

L'application de cette technique aux aérosols atmosphériques a déjà fait l'objet de nombreuses mises au point méthodologiques au sein de notre laboratoire, notamment avec le développement de substrats de bore pour l'analyse à la fois des éléments légers et lourds par MEB-EDS (Choël et al., 2005).

V.3.2.c Quantification élémentaire

La réponse de l'instrument varie d'une particule à l'autre en fonction des propriétés de la particule telles que sa composition, sa taille, sa forme ou sa densité. La quantification élémentaire par la méthode classique de correction ZAF (Z numéro atomique, A absorption, F fluorescence X) a été développée spécifiquement pour des échantillons plans polis. Cependant les particules micrométriques, dont le volume est inférieur à la poire de diffusion des électrons, ne satisfont pas ce critère. La correction des effets de géométrie liés aux échantillons de tailles finies est par conséquent un point important. Combinées à un programme de calcul inverse par approximations successives, les simulations de Monte Carlo, capables de décrire les interactions électrons-matière à l'échelle du trajet individuel de l'électron, permettent de retrouver les concentrations élémentaires qui ont produit les intensités mesurées dans des particules modèles de compositions homogènes (Choël et al., 2005). La méthode de Monte Carlo modélise les chocs aléatoires de l'électron incident avec

les atomes de la cible (Figure 47). Elle permet d'aboutir à une quantification fiable. Les résultats obtenus aboutissent, pour l'ensemble de la procédure analytique et tous éléments confondus, à une justesse de l'ordre de 91% et une précision de $\pm 10\%$ (Choël et al., 2005).

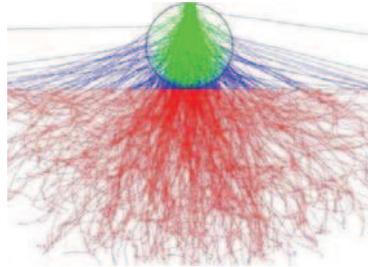


Figure 47 : Projections de trajectoires électroniques simulées par une méthode de Monte Carlo sur des particules de CaCO_3 déposées sur un substrat de bore à 15kV

Les particules sont ensuite identifiées à partir de la composition élémentaire déduite de l'analyse par MEB-EDS et classées manuellement en 7 catégories principales (Tableau 15) : émission du substrat, oxydes de titane, particules carbonées, métalliques, d'aluminosilicate, de calcite et marines. Ces catégories sont ensuite subdivisées en fonction de l'état de mélanges des particules : sous forme de mélange externe (un seul composé) ou en mélange interne (mélange binaire ou ternaire de plusieurs composés).

Types de Particules	Critères
<i>Substrat</i>	Nombre de coups sans le B < 300 ou C > 75% + rapport B/C >3
<i>TiOx</i>	Ti > 5%
<i>Carbonée</i>	C+N+O > 75% et B/C < 3 et Ca <5% si max (Al, Si) > 5% : mixte aluminosilicate/carbonée si Na > 5% : mixte carbonée/marine
<i>Métallique</i>	Max (Fe, Cr, Mn, Ni, Zn, Pb) > 6% si C ≥ 20 % : mixte carbonée/métallique si max(Al, Si) > 5% : mixte aluminosilicate/métallique si Na > 5% : mixte marine/métallique si Ca > 5% : mixte Ca/métallique
<i>Aluminosilicate</i>	Al+Si ≥ 10 % si Si/Al > 5 : silicate si C > 19 % : mixte aluminosilicate/carbonée si Na > 5%: mixte aluminosilicate/marine si Ca > 5% : mixte aluminosilicate/Ca (mixte aluminosilicate/carbonée devient mixte aluminosilicate/calcite) si Ti > 5% : mixte aluminosilicate/Ti si Mg > 5% : Mg aluminosilicate
<i>Calcite</i>	Ca ≥ 10% si max (Al, Si) > 5% : mixte aluminosilicate/Ca si Na > 5% : mixte Ca/marine si P > 5% : Ca-P si Mg > 5% : Ca-Mg (dolomite) si S/Ca > 0,7 et C < 20% : gypse si S/Ca > 0,7 et C > 19% : mixte carbonée/gypse si N/Ca > 0,25 et N > 5% : Nitrate de calcium
<i>Marine</i>	Na > 5% si C ≥ 20 % : mixte carbonée/marine si max (Al, Si) > 5% : mixte aluminosilicate/marine si Ca > 5% : mixte Ca/marine si Cl/Na ≥ 0,65 : Chlorure de sodium si S/Na ≥ 0,35 : Sulphate de sodium si N/Na ≥ 0,25 : Nitrate de sodium et Cl < 5% et S < 5 % Restant = mixte marine
<i>Reste : Mix X/Y/Z</i>	si C ≥ 20 % : mixte carbonée si max(Al, Si) > 5% : mixte aluminosilicate si Ca > 5% : mixte Ca si Na+Cl > 5% : mixte marine

Tableau 15 : Critères de sélection des particules pour l'analyse par MEB-EDS. Les entrées sont appliquées dans l'ordre (de la première à la dernière ligne)

V.3.3 Microscopie électronique à transmission associée à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (TEM-EELS)

La spectrométrie d'émission X offre une analyse élémentaire des particules atmosphériques mais ne permet pas de remonter à la composition moléculaire donc à la spéciation des éléments, point essentiel en toxicochimie notamment. Elle ne permet pas, par exemple, de distinguer une particule d'hématite d'une particule de goethite dont les rapports éléments Fe/O sont voisins. Ainsi, pour pouvoir progresser sur la spéciation des métaux au sein des particules atmosphériques, la microscopie électronique en transmission, associée à la spectrométrie de perte d'énergie des électrons (TEM-EELS) est prometteuse (Chen et al., 2005).

V.3.3.a Principe

Le microscope électronique en transmission (TEM) fonctionne sous une tension accélératrice allant généralement de 100 à 300 kV. Le microscope est composé essentiellement de trois parties (Figure 48) :

- le canon à électrons, d'où le faisceau est généré
- les lentilles, bobines de déflexion et stigmatiseurs, qui forment l'image et la projettent sur l'écran (ensemble condenseur, objectif et sélection d'air)
- la chambre de projection avec un ou plusieurs types de détecteurs d'électrons

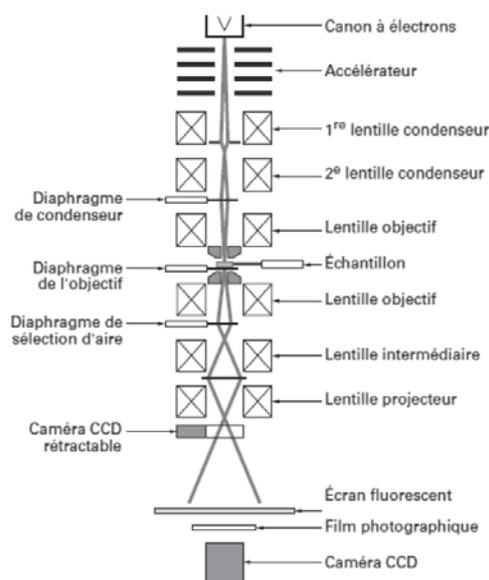


Figure 48 : Schéma de principe de la colonne d'un microscope électronique en transmission

L'intérieur de la colonne se trouve sous un vide poussé. De même que pour la microscopie électronique à balayage, les particules à caractère volatil ne sont pas détectées par cette technique.

Ainsi, dans le microscope, l'échantillon est irradié par des électrons de forte énergie qui subissent au sein de la matière des interactions élastiques et inélastiques. L'étude de ces interactions inélastiques conduisant à des pertes d'énergies des électrons transmis (de quelques eV à quelques centaines d'eV) est le domaine de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy) (Egerton, 2009).

Les spectres EELS ainsi obtenus sont caractéristiques de la composition et de la structure électronique et atomique de l'échantillon analysé. Ils sont obtenus à l'aide d'un spectromètre à secteur magnétique (Gatan Imaging Filter : GIF). Le dispositif est constitué d'un cône permettant de collecter les électrons transmis et d'un prisme magnétique pour discriminer les électrons en fonction de leur énergie. A la sortie du prisme, les électrons sont envoyés sur une barrette de photodiodes constituant la caméra CCD. Chaque photodiode enregistre l'intensité pour une gamme d'énergie donnée. Le spectre de perte d'énergie est donc obtenu par variation du champ magnétique, la fenêtre en énergie étant fixe. La Figure 49 représente de façon schématique un spectre EELS.

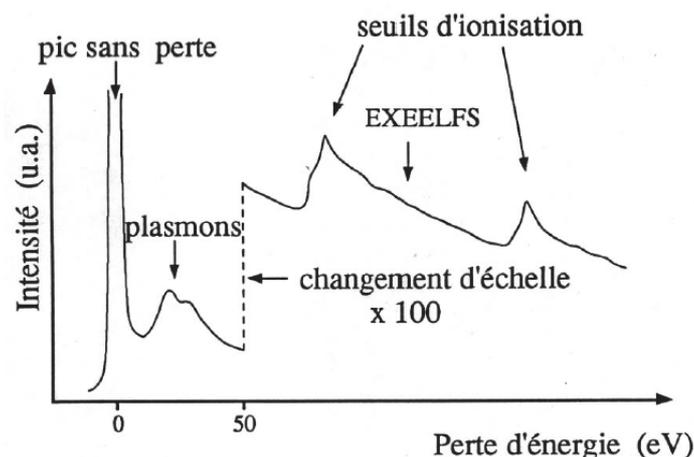


Figure 49 : Représentation schématique d'un spectre EELS

Typiquement, un spectre EELS se décompose en trois parties (Figure 49) :

- « pic sans perte » ou pic « zéro-loss »: le pic le plus intense, centré sur zéro est représentatif des électrons incidents qui n'ont subi aucune interaction avec la matière.

- Région des « basses pertes d'énergie » : dans la gamme des pertes d'énergie comprise entre 0 et 50 eV. Cette gamme de pertes d'énergie est représentative des interactions avec les électrons des couches de valence (plasmon).
- Région des « seuils d'ionisation à haute pertes d'énergie » : au-delà de 50eV se situe la région des seuils d'ionisation qui est principalement représentative des interactions avec les électrons des couches internes (excitation des niveaux profonds K, L...). Ces différents pics, encore appelés seuils d'ionisation, se superposent à un fond continu qui décroît très rapidement. C'est dans cette région du spectre que notre travail se situe.

Les seuils du spectre EELS présentent ainsi des structures fines qui dépendent de l'état de valence du composé considéré. Une application importante de l'EELS est donc la détermination des paramètres chimiques tels que le degré d'oxydation des éléments ou la cristallographie avec une résolution spatiale nanométrique (Brydson, 2000).

Par ailleurs, il est possible d'obtenir une image filtrée de l'échantillon correspondant à une perte d'énergie donnée des électrons : seuls les électrons caractéristiques de cette perte d'énergie contribuent alors à la formation de l'image. Une zone claire sur l'image correspondra à une région de l'échantillon transmettant les électrons avec cette perte d'énergie et inversement pour les zones sombres. L'image « zéro-loss » est l'image filtrée de l'échantillon pour une perte d'énergie nulle : seuls les électrons transmis sans perte participent à la formation de l'image (élimination des électrons diffusés inélastiquement). Les images filtrées sont obtenues dans le mode EFTEM (Energy Filtered TEM) et permettent ainsi de réaliser des cartographies élémentaires des éléments au sein des particules analysées. Pour la cartographie élémentaire, la méthode de soustraction utilisée est celle des trois fenêtres. Trois images filtrées en énergie sont acquises : l'une dans la fenêtre d'énergie de l'élément d'intérêt (image du fond continu + élément d'intérêt) et deux autres dans une fenêtre d'énergie située en amont du pic d'intérêt (images du fond continu). La soustraction du fond continu à l'image filtrée en énergie de l'élément d'intérêt permet d'en obtenir sa cartographie élémentaire.

La quantité de diffusion inélastique augmente avec l'épaisseur de l'échantillon, en fonction de l'énergie de l'électron incident et de l'interaction du faisceau avec l'échantillon. Un paramètre important à prendre en compte est donc le libre parcours moyen λ (100-200nm pour des

électrons incidents de 200kV). Une cartographie élémentaire de la particule analysée est impossible à obtenir si son épaisseur est supérieure au libre parcours moyen (Cave et al., 2006). Pour cela il est donc nécessaire au préalable de réaliser une cartographie d'épaisseur. Celle-ci est déterminée en comparant l'aire sous la courbe I_0 du pic « zéro-loss » et l'aire sous la courbe I_t de l'ensemble du spectre EELS de la particule dans la fenêtre allant d'environ -5 à 200 eV. L'épaisseur de la particule est ensuite déterminée à partir de la loi de Poisson selon la formule suivante :

$$\frac{t}{\lambda} = \ln\left(\frac{I_0}{I_t}\right) \text{ où } t \text{ est l'épaisseur de la particule et } \lambda \text{ le libre parcours moyen des électrons.}$$

V.3.3.b Conditions opératoires

La structure, la morphologie et la composition chimique de particules fines sont analysées manuellement par microscopie électronique en transmission (appareil G2-20 twin FEI TecnaiTM), système équipé d'un détecteur de RX dispersif en énergie possédant une fenêtre ultra-mince (analyse éléments légers et lourds), d'une camera CCD Orius (imagerie haute résolution) et d'un détecteur de spectrométrie de perte d'énergie des électrons (système Gatan GIF). La composition élémentaire des particules est donc obtenue à l'aide des spectres EDX et EELS traités respectivement sous le logiciel TIA et Digital Micrograph.

La tension d'accélération du faisceau d'électrons est fixée à 200kV et le courant d'émission est proche de 1 μ A. Le temps de comptage pour l'acquisition d'images filtrées en énergie varie en fonction du nombre de coups reçus par la caméra du GIF. Le temps est choisi de manière à obtenir un rapport signal sur bruit acceptable. Les spectres EELS sont enregistrés dans la région des hautes énergies de 600 à 700 eV pour le Mn et de 690 à 790 eV pour le Fe avec une dispersion de 0.10 eV/channel. Le temps d'acquisition varie entre 0.1 et 1s et les spectres sont sommés 10 fois. La résolution spectrale dans ces conditions opératoires est de 1.4 eV (largeur à mi-hauteur du « zéro loss pic »).

Enfin, pour chaque série d'analyse, un piège à froid (azote liquide) est utilisé afin d'éviter une contamination du microscope par le carbone de l'échantillon.

V.3.3.c Détermination du degré d'oxydation des éléments métalliques

Dans le cadre de notre étude, nous nous intéressons plus spécifiquement à la spéciation du fer et du manganèse. Ces éléments métalliques sont des métaux de transition pouvant former des ions avec une grande variété d'états d'oxydation. Le fer ne possède que deux états d'oxydation +II et +III tandis que le manganèse, de configuration électronique $[\text{Ar}]4s^23d^5$ peut perdre jusqu'à 7 électrons et atteindre le degré d'oxydation +VII. Néanmoins, seuls trois degrés d'oxydation du manganèse sont prépondérants dans la nature : +II, +III, +IV (Loomer et al., 2007; Zhang et al., 2010a). Les spectres EELS des éléments présentent des structures fines qui dépendent de l'état de valence du composé considéré. Ainsi, des méthodes de traitement spectral peuvent être utilisées pour mesurer l'état d'oxydation du composé considéré.

La détermination du degré d'oxydation du fer et du manganèse au sein des particules peut être réalisée en s'intéressant à la forme des seuils $L_{2,3}$ de ces métaux de transition. En effet, ces seuils d'ionisation donnent accès à la structure électronique. Les seuils L_2 et L_3 du fer et du manganèse correspondent aux transitions électroniques depuis l'état de cœur $2p$ de ces atomes vers les états inoccupés des bandes de valence ($3d$). Une fois que l'électron a été expulsé du niveau de cœur, la couche profonde $2p$ de l'atome métallique contient un trou caractérisé par les nombres quantiques $l = 1$ et $s = 1/2$. L'interaction de couplage spin-orbite est responsable d'une levée de dégénérescence et le trou de la couche $2p$ peut exister dans deux états distincts, caractérisés par un nombre quantique supplémentaire $j = 1/2$ ou $j = 3/2$. L'interaction de couplage spin-orbite qui agit sur le trou de la couche $2p$ est responsable de la séparation des seuils L_2 et L_3 . La structure fine du spectre EELS de ces seuils peut être interprétée en termes de densité partielle d'états occupés des orbitales $3d$, qui dépendent de l'état de valence du composé (Wang et al., 2000a).

Par exemple, dans le cas du fer (III), la forme du seuil L_3 présente un pré-pic alors que pour le fer (II), on verra apparaître un post-pic (Figure 50) (Calvert et al., 2005).

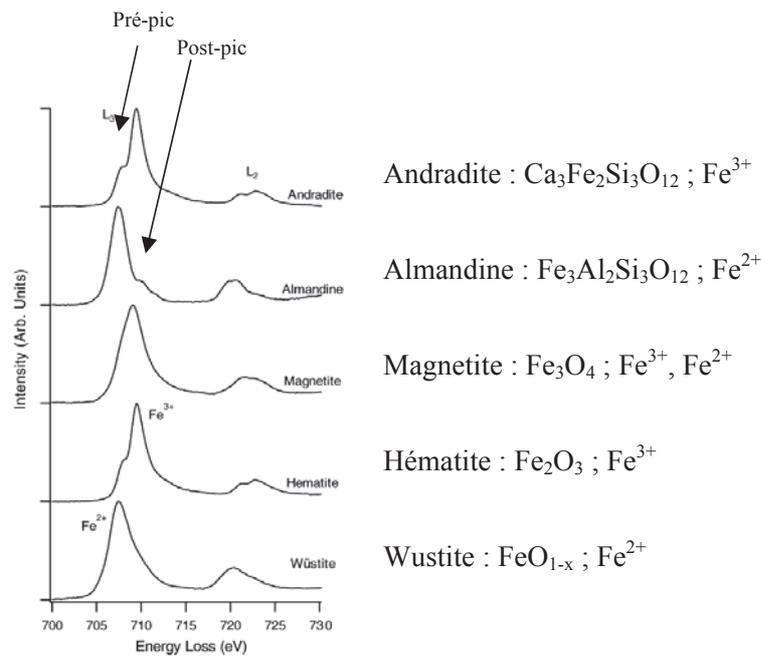


Figure 50 : Spectres EELS de composés comportant du fer avec des degrés d'oxydation variables (Calvert et al., 2005)

De même, la forme du seuil L₃ du manganèse est un indicateur du degré d'oxydation du composé (Figure 51).

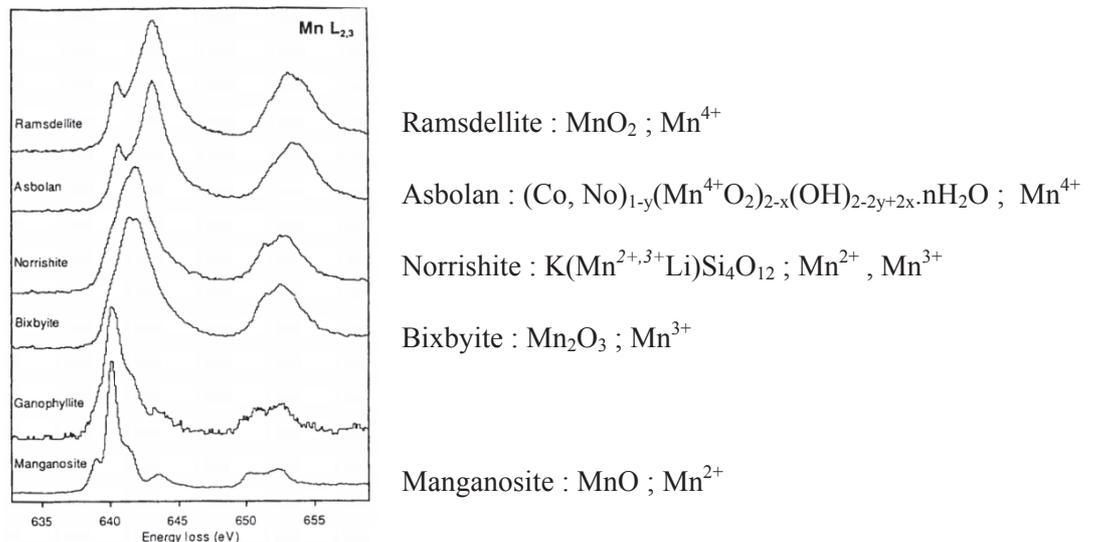


Figure 51 : Structure fine du seuil d'absorption L_{2,3} du manganèse au sein de différents minéraux dans lesquels le manganèse a un degré d'oxydation de +II (manganosite et ganophyllite), +III (bixbyite et norrishite) ou +IV (asbolan et ramsdellite) (Brydson, 2000)

Enfin, certains auteurs s'intéressent également à la raie K de l'oxygène et à la forme de son seuil pour obtenir quelques informations complémentaires sur le degré d'oxydation du métal dans certains oxydes. En effet, cette raie K de l'O peut apporter des informations sur le pourcentage atomique et sur la structure cristallographique (Richmann et al., 2011). Cette approche est surtout envisageable dans le cas d'échantillons « simples » constitués d'oxydes

de Mn et de Fe. Dans nos échantillons, le Mn et le Fe sont intégrés dans une matrice bien plus complexe et la forme du seuil de l'oxygène ne se référera pas seulement à sa liaison avec le métal (présence d'aluminosilicates).

A l'heure actuelle, peu d'études ont été menées sur les aérosols atmosphériques à l'aide de cette technique (Calvert et al., 2005; Chen et al., 2004; Chen et al., 2005). La principale difficulté d'application du TEM-EELS aux aérosols atmosphériques réside dans le fait que les échantillons sont hétérogènes et de structures irrégulières. La représentativité des mesures effectuées sur quelques particules de l'échantillon par TEM-EELS est donc délicate. Cependant il est possible de pallier ce problème en couplant les analyses par TEM-EELS à celles effectuées par MEB-EDS, réalisées sur un grand nombre de particules.

CHAPITRE 3

EVOLUTION SPATIO-TEMPORELLE D'UN PANACHE D'EMISSIONS INDUSTRIELLES

Les deux précédents chapitres nous ont permis, d'une part de discuter, de manière générale, des principales caractéristiques physico-chimiques des particules atmosphériques et d'autre part de recenser les principales sources d'émissions du site industriel étudié, Vale Manganèse France (VMF). La stratégie d'échantillonnage développée au cours de cette étude ainsi que les méthodes de caractérisation physico-chimiques des particules (et donc les méthodes de prélèvements et d'analyses) ont également été présentées.

Un des objectifs de cette étude est de renseigner sur l'évolution spatio-temporelle des panaches d'émissions industrielles. Dans ce cadre, deux campagnes de mesures ont été menées :

- l'une permettant d'appréhender les évolutions rapides se produisant au sein d'un panache de VMF à l'aide d'un suivi spatial par mesures optiques (campagne estivale 2010), associé à une analyse des particules présentes au cœur de ce panache (campagne mobile de prélèvements),
- l'autre permettant de renseigner sur la variabilité temporelle des émissions en se plaçant sur un site récepteur (campagne estivale 2012), campagne fixe de prélèvements.

I. Variabilité temporelle des émissions

I.1 Abondance et distribution en taille des particules industrielles

Les activités industrielles sont, nous l'avons vu, une source d'émission très importante de particules fines et vont affecter la qualité de l'air des zones urbaines voisines (Martley et al., 2004; Prati et al., 2000). Afin d'évaluer l'impact des aérosols industriels, il convient donc de déterminer l'abondance ainsi que la distribution en taille de ces particules. Ces informations sont par ailleurs nécessaires à la définition de systèmes efficaces de dépoussiérage industriel (Chang et al., 2000). En effet, l'investigation de ces paramètres permet de mieux comprendre les mécanismes de génération de particules au cours du procédé industriel.

Les données disponibles dans la littérature sur le nombre de particules émises par les procédés industriels et leur distribution granulométrique indiquent clairement que ces paramètres dépendent fortement du site industriel et donc du secteur d'activités (Buonanno et al., 2009; Elihn and Berg, 2009; Evans et al., 2008; Ferge et al., 2004; Maguhn et al., 2003; Ohlström et

al., 2000; Thomassen et al., 2005; Wake et al., 2002; Wierzbicka et al., 2005). Ces données nous informent aussi sur l'importance du système de filtration utilisé (précipitateurs électrostatiques, filtres cyclones...) sur ces deux paramètres (Buonanno et al., 2009; Ferge et al., 2004; Maguhn et al., 2003; Ohlström et al., 2000; Wierzbicka et al., 2005). Par ailleurs, les études réalisées par Thomassen *et al.* (2006) et Elihn et Berg (2009) mettent en avant l'importance de l'activité industrielle considérée (ébavurage, fonte, soudage, moulage, concassage...) sur le taux d'émission de particules. En effet, le nombre de particules émises est beaucoup plus important pour les activités utilisant des procédés à haute température. Par exemple, les activités de soudage et de fonte sont responsables d'un taux d'émission très important de particules ($\approx 10^6$ part/cm³) (Evans et al., 2008; Zimmer, 2002; Zimmer and Biswas, 2001) contrairement à celles de concassage et de criblage ($\approx 10^4$ - 10^5 part/cm³) (Evans et al., 2008; Thomassen et al., 2005).

Concernant la taille des particules émises, plusieurs études indiquent que leur distribution en taille présente deux modes majeurs (Kauppinen and Pakkanen, 1990; Ohlström et al., 2000) : un mode de nucléation (10-30nm) et un mode d'accumulation (50-100nm). Les particules issues du mode d'accumulation sont majoritairement des particules primaires, directement émises dans l'atmosphère contrairement aux particules du mode « nucléation » qui peuvent être soit directement émises dans l'atmosphère par des procédés à haute température, après nucléation au sein des effluents gazeux, soit résulter de conversions gaz/particules après l'émission et être assimilées à des aérosols secondaires (Adachi and Buseck, 2008; Maguhn et al., 2003). Ces particules vont ensuite grossir rapidement par coagulation et/ou par condensation de la phase gazeuse (Maguhn et al., 2003; Zimmer, 2002).

Une fois émises dans l'atmosphère, la distribution en taille de ces particules industrielles est susceptible d'évoluer très rapidement dans le panache d'émission et cette évolution peut être influencée par de nombreux paramètres tels que la dynamique atmosphérique (direction et vitesse du vent, stabilité de la CLA...) ou la concentration des précurseurs gazeux (SO₂, NO_x et COV) ou d'autres espèces (Brock et al., 2003; Stevens et al., 2012). A cet égard, Buonanno *et al.* (2009, 2010a, 2010b) ont mis en évidence une variabilité saisonnière importante de la distribution granulométrique en taille des particules, mesurée sur un site récepteur à proximité d'un incinérateur d'ordures ménagères (< 5km). Dans ce cas d'étude, la concentration en particules est bien plus importante en hiver qu'en été (stagnation des polluants) avec un profil de distribution en taille différent (enrichissement en nanoparticules (≈ 10 - 20 nm) en été).

Ainsi, il convient de renseigner et de décrire l'évolution de l'abondance atmosphérique et du spectre granulométrique des particules au sein du panache de fumées de l'industriel étudié au cours du temps. Dans ce cadre, un suivi continu de la distribution granulométrique des particules a été mis en place au cours de la campagne estivale 2012. Pour ce faire, un compteur de noyaux de condensation a été installé en amont de la source industrielle et un SMPS a été déployé en aval. La combinaison de mesures à la fois en amont et en aval de l'émissaire va permettre de déterminer une signature distincte du spectre granulométrique des émissions de l'industriel. Par ailleurs, la détermination de paramètres caractéristiques de la dynamique atmosphérique permettra également de renseigner sur la variabilité temporelle de ces émissions. La stratégie de mesures de cette campagne est décrite plus précisément au Chapitre 2, paragraphe II.2.

I.2 Evolution temporelle de l'abondance et de la distribution en taille des particules

I.2.1 *Description générale*

Au cours de la campagne estivale 2012, nous avons pu extraire du jeu de données quatre journées complètes de mesures (du 24 au 27 mai 2012) où les conditions météorologiques étaient favorables à l'étude des émissions de l'industriel. En effet, pour ces journées le vent a oscillé du secteur Nord/Ouest à Est-Nord/Est, ce qui nous permettait de capter *a minima* une fraction du panache de fumées de VMF au niveau de la plate-forme instrumentée située sur le point « aval » (Figure 52). L'évolution précise de la direction et de la force du vent durant la période étudiée est indiquée sur la Figure 53.

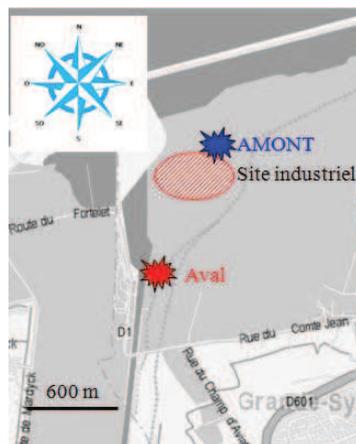


Figure 52 : Schéma représentatif de la zone d'étude et localisation des points de mesures

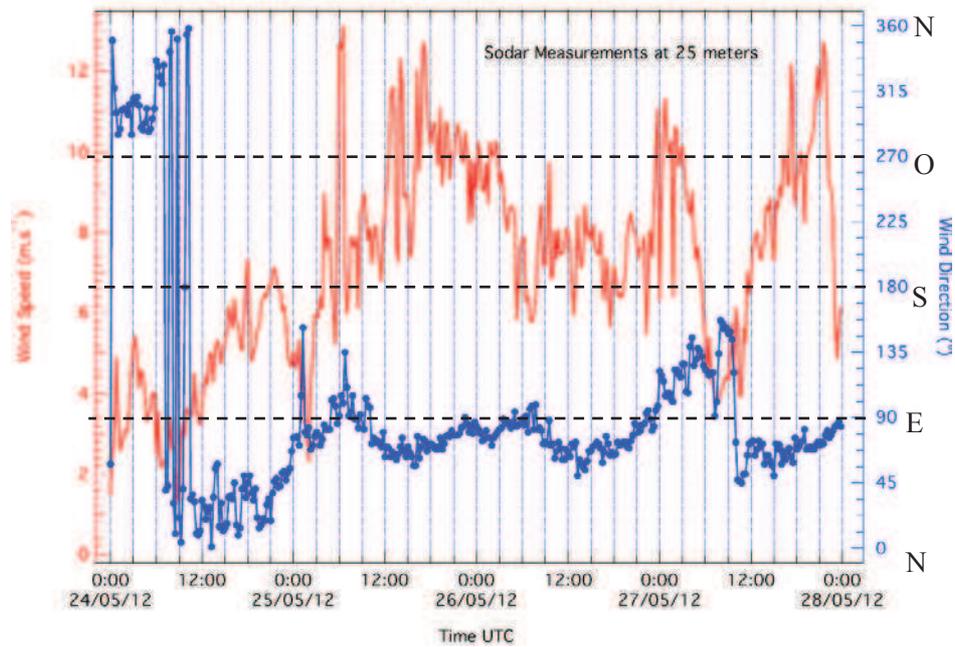


Figure 53 : Vitesse (en rouge) et direction du vent (en bleu) du 24 au 27 mai 2012 mesurée à l'aide d'un SODAR au niveau du point de mesures « aval »

La Figure 54, quant à elle, présente le nombre total de particules déterminé en amont et en aval du site industriel étudié pour ces quatre jours de mesures.

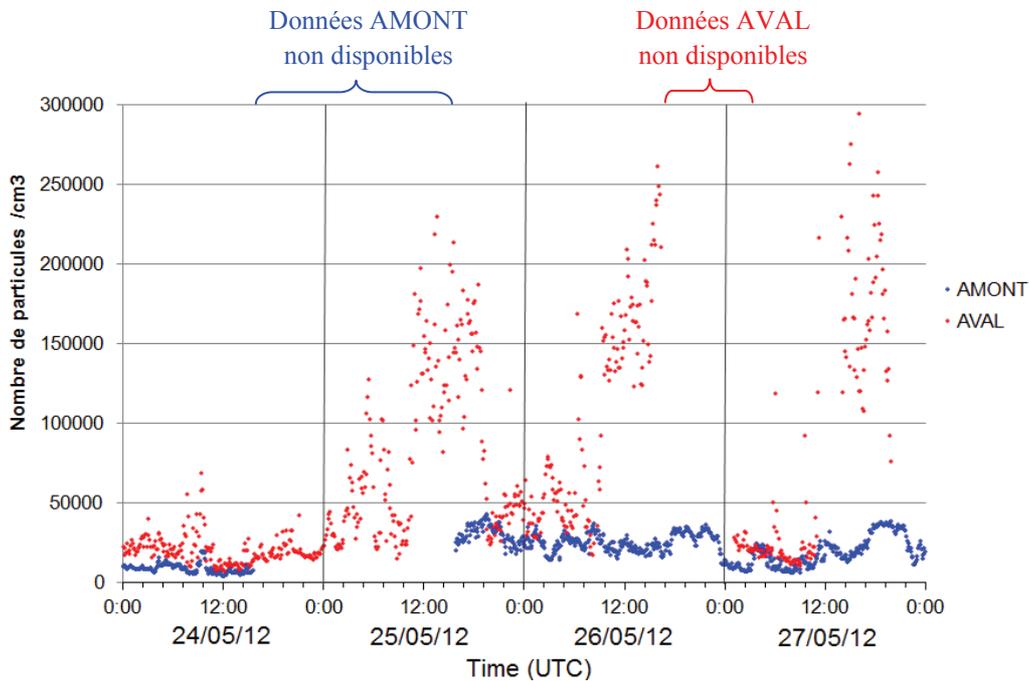


Figure 54 : Comparaison du nombre total de particules (entre 10nm et 1µm) déterminé en amont (bleu) et en aval (rouge) du site industriel du 24 au 27 mai 2012

Enfin, la Figure 55 présente la distribution granulométrique en nombre, déterminée par SMPS du 24 au 27 mai 2012, au niveau du point de mesures « aval ».

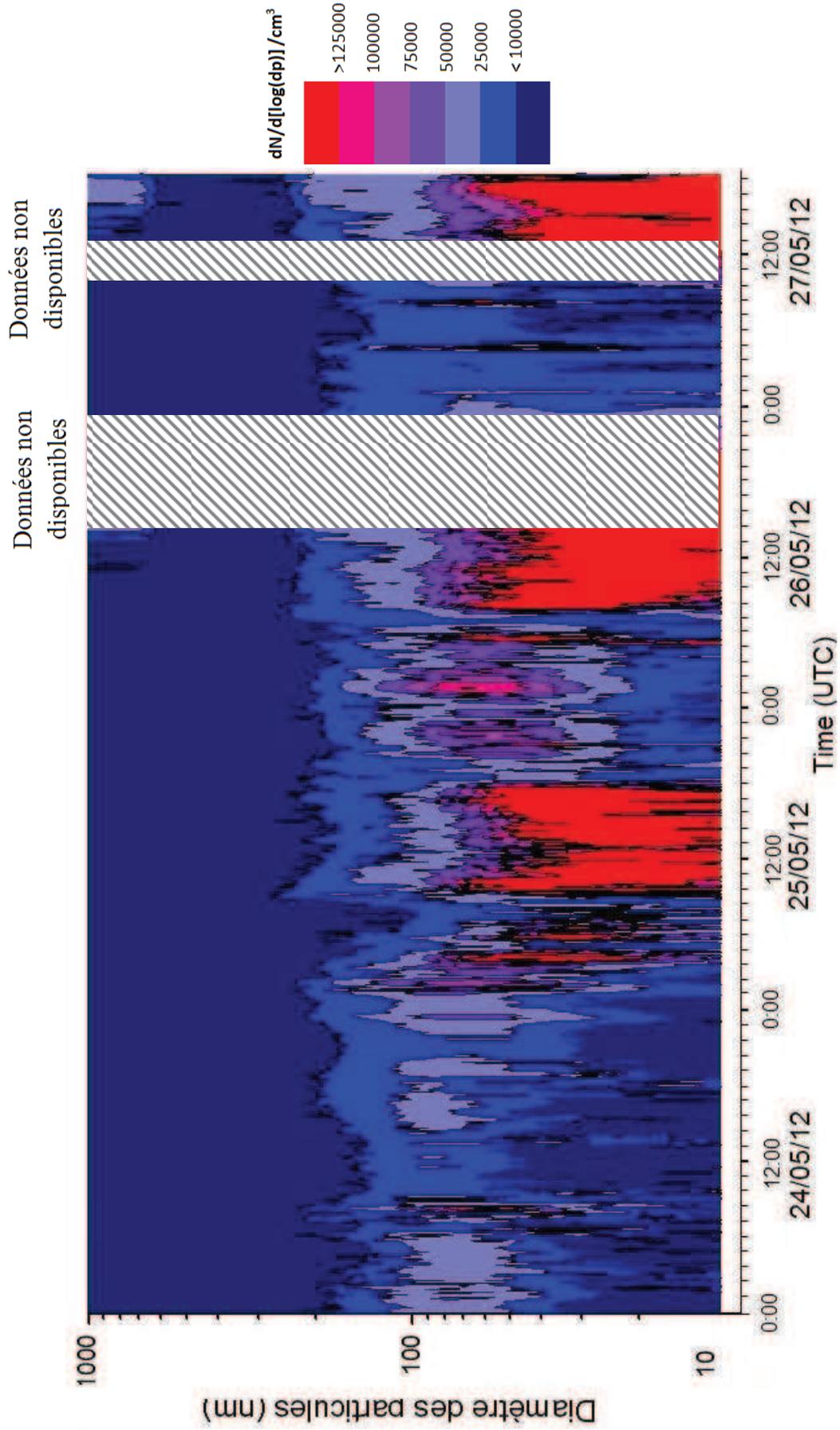


Figure 55 : Distribution granulométrique en nombre, déterminée par SMPS (10-1000nm) en aval du site industriel du 24 au 27 mai 2012

La comparaison « Amont-Aval » (Figure 54) de la concentration en nombre permet d'identifier trois périodes, au cours des quatre jours de suivi, durant lesquelles l'apparition de particules ultrafines en aval de la source industrielle est manifeste et conduit à une augmentation de la charge particulaire atmosphérique. Il s'agit des périodes s'étendant :

- Du 25 mai minuit au 25 mai 19h (UTC) environ,
- Du 25 mai minuit au 26 mai 17h (UTC) environ,
- Du 27 mai, de 10h à 22h (UTC) environ.

Au cours de ces périodes, les concentrations en particules entre 10 nm et 1 μm ont atteint voire dépassé les 200 000 particules/cm³, ce qui est relativement élevé par rapport aux valeurs couramment rencontrées en milieu urbain (Pey et al., 2008).

Durant ces trois périodes, le vent était établi de secteur Est/Nord-est (Figure 53 ; vitesse moyenne de 8 ± 2 m/s). Ainsi, compte tenu des industries présentes dans la zone étudiée, l'apparition de ces particules ultrafines pourrait correspondre au transport de particules provenant d'un important complexe sidérurgique situé à l'est du site étudié. Toutefois, les plus faibles concentrations mesurées au point « Amont » (moins de 50 000 particules/cm³) situé sous l'influence directe de ce complexe sidérurgique, excluent une telle hypothèse. Une autre possibilité serait que le site « Aval » soit sous l'influence d'une source canalisée à proximité immédiate, qui n'atteindrait pas le site situé en « Amont ». Cependant, les sources canalisées avoisinantes (cercles noirs, Figure 56) influencent les deux sites de mesures sous cette direction de vent (Est/Nord-est), ce qui se traduit d'ailleurs par des masses d'air environnantes déjà chargées en polluants (50 000 part/cm³ au point Amont en moyenne).

L'augmentation d'un facteur quatre environ du nombre total de particules, entre l'amont et l'aval des installations industrielles, semble donc être liée aux émissions propres du site étudié.



Figure 56 : Carte de la zone d'étude (Google Earth) : localisation du site industriel étudié (cercle rouge), des sites de mesures Amont (bleu) et Aval (rouge) et localisation des sources canalisées avoisinantes (cercles noirs)

1.2.2 Origine des éruptions de particules ultrafines

L'apparition de particules ultrafines dues aux émissions du site industriel étudié est donc manifeste. Une importante variabilité temporelle du spectre granulométrique est également observée.

Les phases d'observation de ce mode nucléation/grossissement débutent et stoppent brutalement (Figure 55), ce qui va à l'encontre de ce qui est couramment observé dans la littérature (Bzdek and Johnston, 2010; Hamed et al., 2007). En général, la formation photochimique d'aérosols secondaires débute progressivement avec l'augmentation du flux solaire (Figure 57).

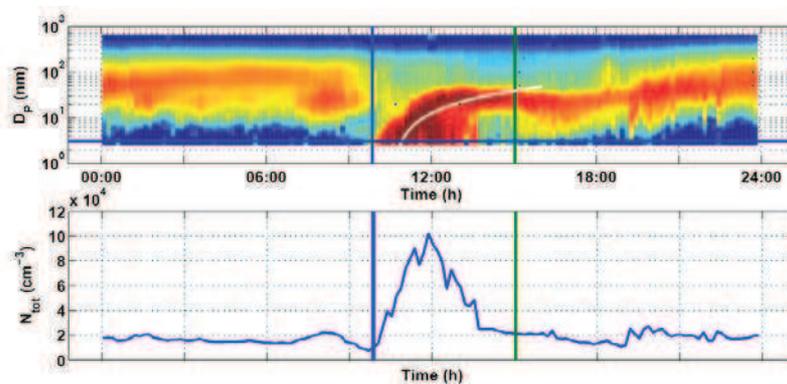


Figure 57 : Observation d'un épisode typique de nucléation le 25 mars 2002 à Po Valley en Italie (Hamed et al., 2007)

On constate tout d'abord l'apparition de nanoparticules de taille inférieure à 10 nm (mode dit de nucléation), puis celles-ci grossissent en quelques heures pour atteindre une taille voisine de 100 nm (mode dit d'accumulation). Il en résulte un glissement progressif du maxima de concentration de la gamme 5-10 nm à la gamme 80-100 nm (Figure 57), traduisant une compétition entre la vitesse de production de particules secondaires et la vitesse de grossissement de celles-ci. Cette évolution de la distribution granulométrique est cependant observée typiquement pour des phénomènes de nucléation/grossissement ayant lieu à une échelle régionale (sources de gaz précurseurs non ponctuelles). Le fait que nous n'observons pas, dans notre cas, un mode de nucléation suivi d'un mode de grossissement valide l'origine locale des émissions mises en jeu.

Ces particules pourraient donc résulter de conversions gaz/particules liées à des réactions d'oxydation, activées photo-chimiquement, de gaz précurseurs (SO₂, NO_x, COV) émis par VMF. En effet, en comparant l'intensité du rayonnement solaire mesuré sur le site et l'augmentation en particules dans la gamme 10-80 nm, on constate que celle-ci est maximale quelques heures après que le flux solaire (W/m²) reçu soit maximum (Figure 58).

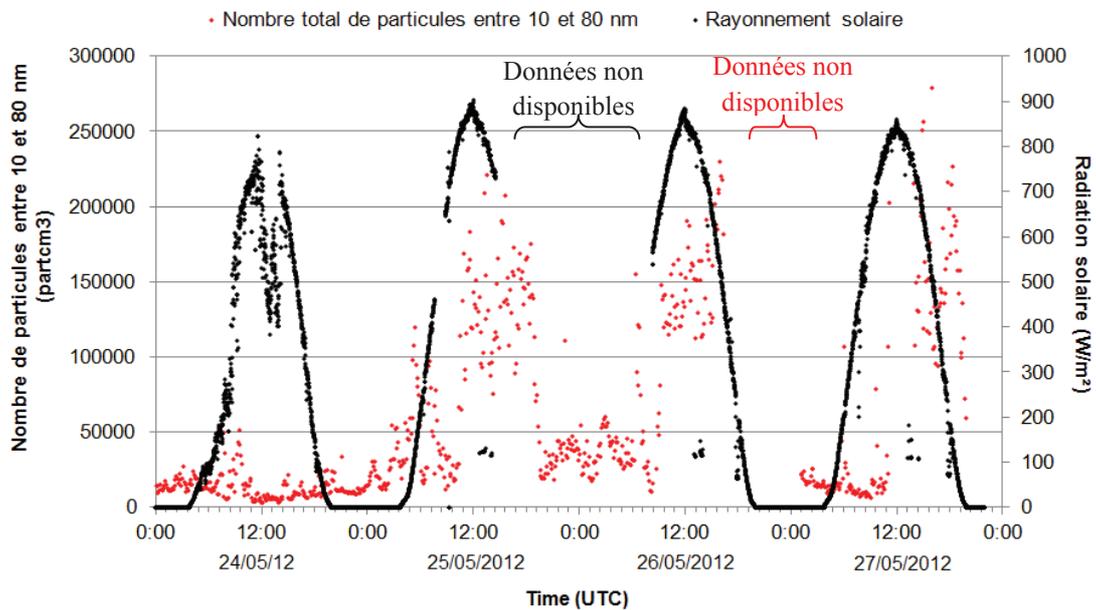


Figure 58 : Rayonnement solaire (en noir), enregistré à l'aide d'une station météorologique, et concentration en particules comprises entre 10 et 80 nm (en rouge), enregistrée à l'aide du SMPS, sur le site de mesures « aval » du 24 au 27 mai 2012

La Figure 59 représente la concentration en nombre de particules (cm⁻³) dans les gammes de taille 10-20nm, 20-50nm, 50-100nm et 100-1000nm obtenue du 24 au 27 mai 2012.

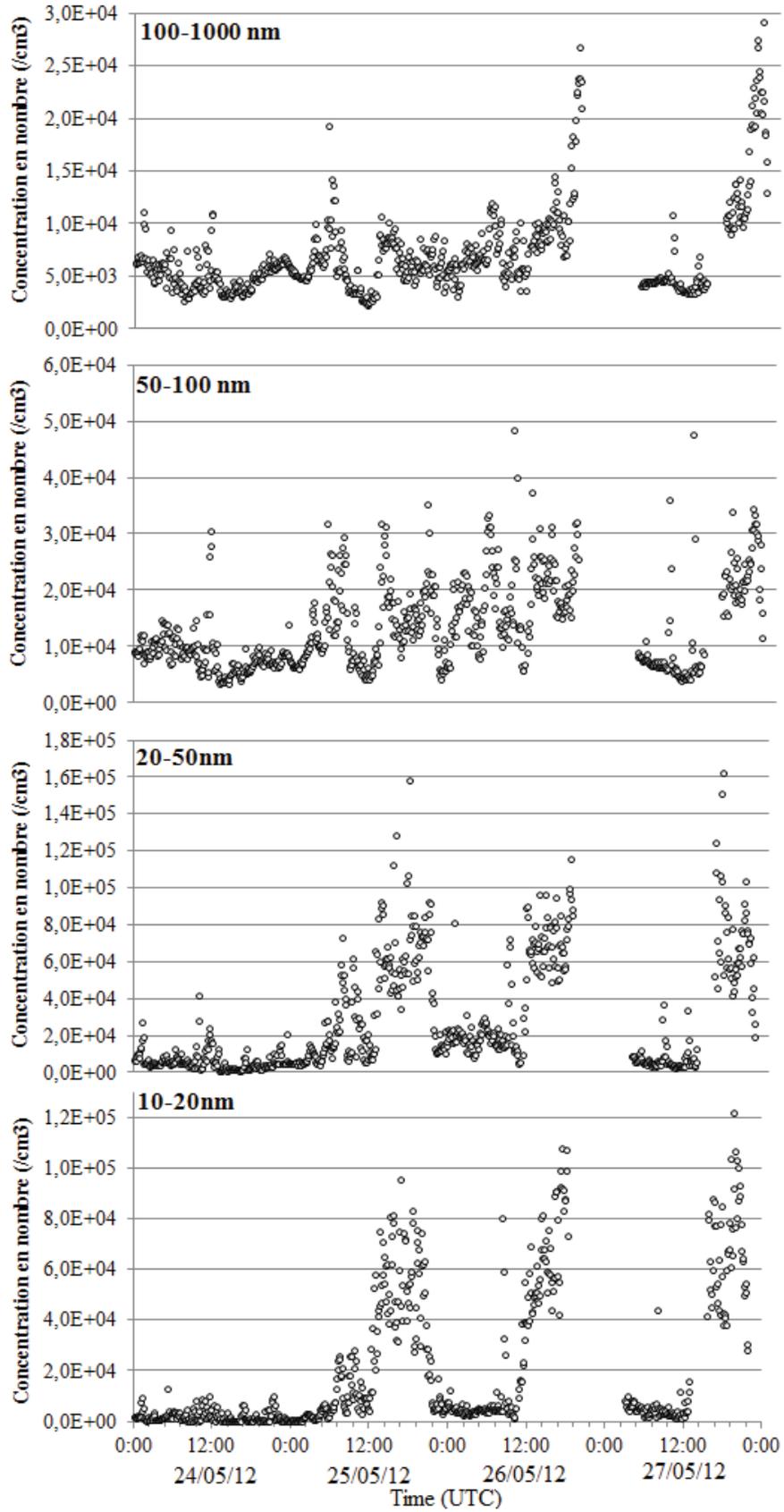


Figure 59 : Variation de la concentration en nombre de particules du 24 au 27 mai 2012 dans les gammes de taille 10-20 nm, 20-50nm, 50-100nm et 100-1000nm, déterminée à partir des mesures SMPS

Les profils de concentrations sont relativement similaires pour les gammes de taille les plus fines (10-20 nm et 20-50 nm) avec des maxima atteignant respectivement $1,2 \cdot 10^5$ part/cm³ et $1,6 \cdot 10^5$ part/cm³. Les particules de la gamme 20-50 nm ne semblent donc pas être issues du grossissement et de la coagulation des 10-20 nm. En effet, si tel était le cas, le nombre total de particules serait alors maximum dans la gamme de taille 10-20 nm avec un décalage dans le temps des maxima entre les gammes de taille 10-20 nm et 20-50 nm, traduisant ainsi le grossissement de particules issues de la nucléation par condensation ou coagulation. Ce phénomène a d'ailleurs été clairement mis en évidence dans une étude menée par Gao *et al.* (2009).

Les particules dans les gammes de taille plus importantes (50-100 nm et 100-1000 nm) présentent un profil de concentration différent et ne sont donc pas issues du mode de nucléation. La concentration moyenne est relativement constante, de l'ordre de $2,0 \cdot 10^4$ part/cm³ dans la gamme de taille 50-100nm et $1,0 \cdot 10^4$ part/cm³ dans la gamme de taille 100-1000nm. Les fluctuations de concentration observées sont probablement liées au procédé industriel en lui-même ainsi qu'à la turbulence du panache de fumées dans l'atmosphère (Figure 59).

Les nanoparticules observées ne semblent donc pas résulter de particules formées par nucléation dans l'atmosphère à température ambiante. Par contre, ces nanoparticules pourraient être issues de la nucléation se produisant au sein même des conduits ou en sortie immédiate de cheminées dans les tous premiers mètres de l'émission. En effet, à l'émission, le panache de fumées est chaud et très concentré en gaz, ce qui favoriserait ces mécanismes. De plus, ces particules grossiraient de façon quasi-instantanée par condensation de composés peu volatils et/ou par coagulation (Buseck and Adachi, 2008) en raison d'une diminution brutale de la température des gaz émis lors du rejet atmosphérique (de 180°C pour la cheminée A à température ambiante $\approx 15-20^\circ\text{C}$ en moyenne) d'où une abondance plus importante des particules de la gamme 20-50 nm (Figure 59).

Cette hypothèse est, par ailleurs, en accord avec les données de l'étude menée par Gao *et al.* (2009). Ce dernier compare la distribution granulométrique en nombre mesurée au cours d'un épisode de nucléation avec les concentrations en gaz environnants (CO, O₃, SO₂, NO_x) au sein

d'un panache d'émission industriel, issu d'une centrale électrique se situant à environ 1500m du site d'observation (Figure 60).

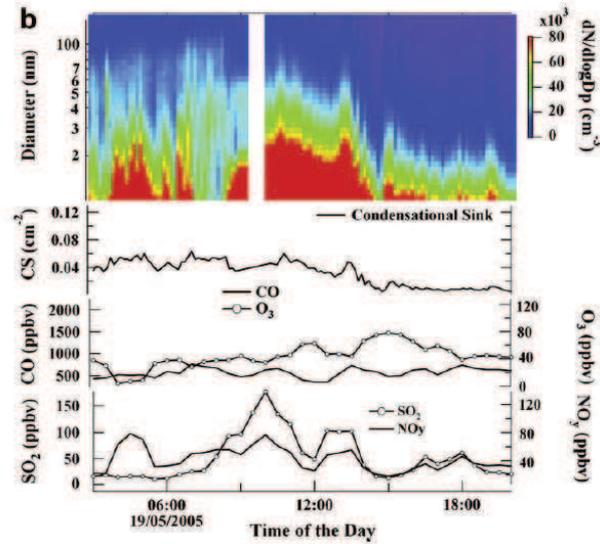


Figure 60 : Observation d'un phénomène de nucléation au sein d'un panache de centrale électrique à Taicang, Chine (Gao et al., 2009)

Au sein du panache industriel (Figure 60), la génération de nanoparticules est directement corrélée à l'augmentation de la concentration en SO_2 (≈ 100 ppbv) et NO_x (≈ 50 ppbv), et ce, de façon quasi-instantanée même par faible ensoleillement. Il semblerait donc que quelques minutes suffisent au sein des panaches de fumées industrielles pour que l'intensité de la conversion gaz-particules se traduise par une augmentation importante de la concentration en nanoparticules.

Le Tableau 16 reprend les concentrations mesurées en CO, NO_x et SO_2 à l'émission au sein des trois principaux émissaires du site industriel.

Cheminées		CO (ppm)		NO_x (ppm)		SO_2 (ppm)	
		# 1	# 2	# 1	# 2	# 1	# 2
Agglomération Cuisson	A	5122,9 ± 0,2	5122,4 ± 0,2	119,5 ± 9,9	136,7 ± 14,0	122,7 ± 22,0	120,3 ± 26,8
Agglomération Refroidissement	B	4,0 ± 3,1	0,1 ± 0,1	1,6 ± 0,1	2,3 ± 1,5	0,8 ± 0,4	0,1 ± 0,1
Halle de coulée	C	16,1 ± 8,8	26,2 ± 156,5	2,0 ± 0,3	1,8 ± 0,4	1,5 ± 0,5	4,3 ± 3,2

Tableau 16 : Concentrations en gaz (ppm sur gaz sec) à l'émission, obtenues lors de deux campagnes (# 1 : 14/06/12 et # 2 : 12/07/12) de mesures au sein des trois cheminées principales du site industriel et moyennées sur 2 heures

La cheminée A (Cheminée « Cuisson » de l'atelier d'agglomération) est donc la plus émissive en gaz avec des concentrations moyennes atteignant 5000 ppm en CO, 130 ppm en NO_x et 120 ppm en SO₂ en gaz sec. Ces concentrations en gaz sont du même ordre de grandeur que celles présentées dans le cas d'étude de Gao *et al.* (2009). Ceci nous laisse donc supposer que ces concentrations élevées associées à une température importante (180°C en moyenne pour la cheminée A) en sortie de cheminées favoriseraient la formation de nanoparticules par nucléation et ce, même par faible ensoleillement.

De plus, ces particules semblent avoir grossies de façon quasi-instantanée (concentration en particules plus importantes dans la gamme 20-50 nm que dans la gamme 10-20 nm, Figure 59). La chute brutale de température des gaz émis pourrait expliquer ce grossissement des particules par condensation. Cette constatation avait, par ailleurs, déjà été mise en évidence par Vincent *et al.* (2000) lors d'une étude portant sur les atmosphères de travail en industrie métallurgique. Contrairement aux hypothèses émises, les atmosphères de travail à proximité des procédés à haute température ne sont pas caractérisées par un nombre de particules ultrafines important. En effet, ces particules une fois formées grossissent instantanément par condensation en raison d'une chute brutale de la température ou par agglomération en raison d'un nombre important de particules ultrafines.

Par ailleurs, on remarque que la totalité de la période ayant fait l'objet du suivi ne présente pas ces phénomènes caractéristiques bien qu'étant toujours sous l'influence potentielle de VMF. Il s'agit notamment de la journée du 24 mai 2012 au cours de laquelle les concentrations en particules ultrafines étaient beaucoup moins élevées que durant les autres jours de suivi. Par rapport aux autres journées de mesures, le 24 mai s'est caractérisé par l'apparition d'un phénomène de Brise de Mer.

1.2.3 Incidence des conditions météorologiques et d'un phénomène de brise de mer

Au cours de la journée du 24 mai 2012, le vent était principalement de secteur Nord (Figure 53). Les masses d'air environnantes atteignant le site industriel sont donc a priori essentiellement constituées d'une composante marine et sont peu chargées en polluants (10 000 part/cm³ mesuré sur le point « Amont », Figure 54).

La Figure 61 représente l'évolution en fonction du temps pour cette journée de mesures, de la direction (en gris) et de la vitesse du vent (en noir). La direction du vent, initialement de secteur Nord/Ouest, bascule Nord/Nord-est entre 7h et 10h30 UTC. Ce changement de direction brutal, associé à une augmentation de la vitesse du vent (de 4 m/s à 6 m/s, Figure 61) traduit la mise en place d'une brise de mer.

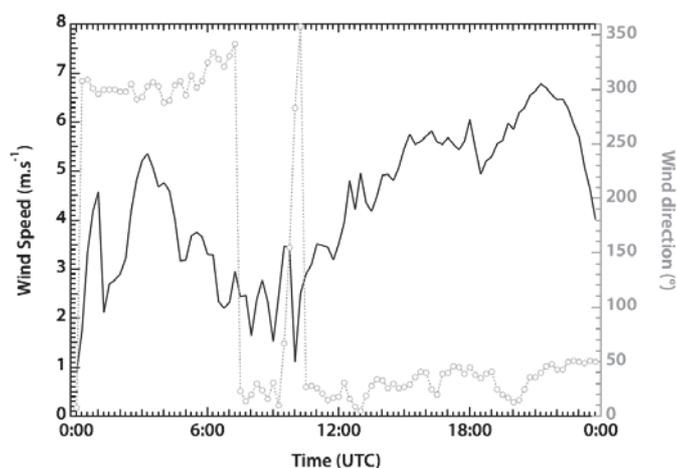


Figure 61 : Evolution de la vitesse (noir) et de la direction du vent (gris) pour la journée du 24 mai 2012, déterminée par mesures SODAR

La Figure 62 reprend la distribution granulométrique en nombre déterminée pour le 24 mai 2012.

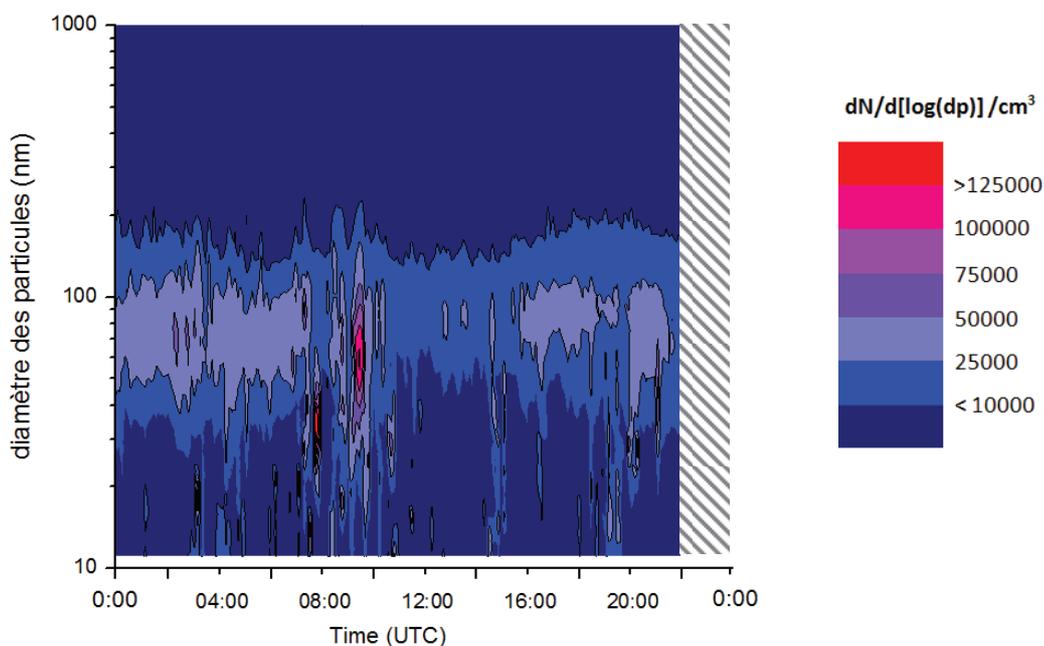


Figure 62 : Distribution granulométrique en nombre, déterminée par SMPS le 24 mai 2012 en aval du site industriel

Un mode principal de particules est observé pour cette journée, centré sur 50-100 nm dont l'abondance relative varie au cours du temps. Par ailleurs, on note un épisode ponctuel de pollution particulaire vers 8h30 UTC, lié au démarrage de la brise de mer. En effet, lorsque la brise de mer se met en place, une couche convective (TIBL : couche limite interne thermique) se forme ce qui entraîne la diminution de la hauteur de la couche limite au sein de laquelle la turbulence (TKE) augmente. La formation de cette couche entraîne donc une réduction de la hauteur du mélange des polluants et les piège dans une couche peu épaisse. Cette augmentation ponctuelle de particules est observée aussi bien en amont qu'en aval de la source industrielle (Figure 63) et dure moins d'une heure.

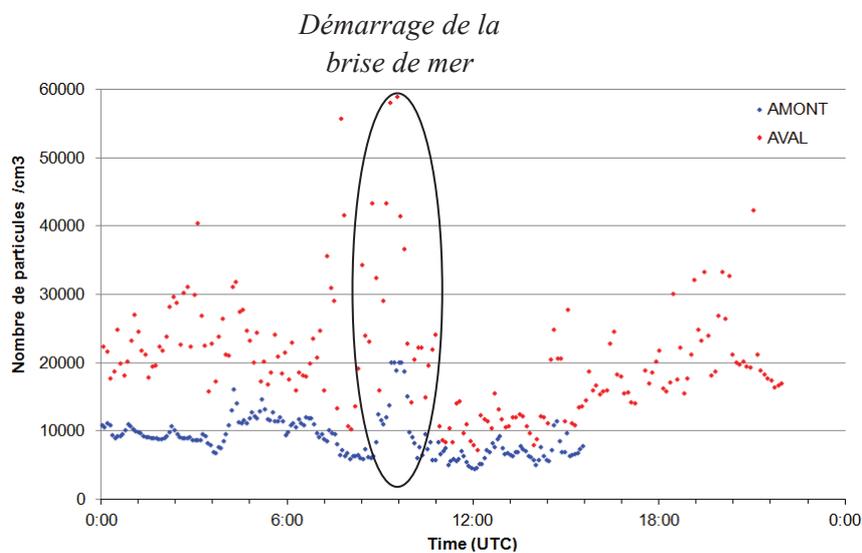


Figure 63 : Evolution du nombre total de particules en amont (bleu) et en aval (rouge) de la source industrielle pour la journée du 24 mai 2012

Ainsi, le mode « accumulation » centré sur 80 nm prédomine pour la journée du 24 mai 2012. Ces particules sont vraisemblablement des particules primaires, émises directement au cours du procédé industriel. Leur abondance relative varie au cours de la journée, vraisemblablement liée au fonctionnement du procédé industriel mais aussi aux paramètres de dynamique atmosphérique (phénomène de brise de mer). A l'inverse de ce que nous avons observé pour les jours suivants, les données obtenues le 24 mai 2012 ne mettent pas en évidence un phénomène intense d'apparition de particules ultrafines.

On remarque toutefois, que les conditions météorologiques (température plus basse et humidité plus importante, Figure 64) étaient notablement différentes ce jour là. A titre

d'exemple, le taux d'humidité relative (90%) était bien supérieur à celui régnant les jours suivants (60% en moyenne).

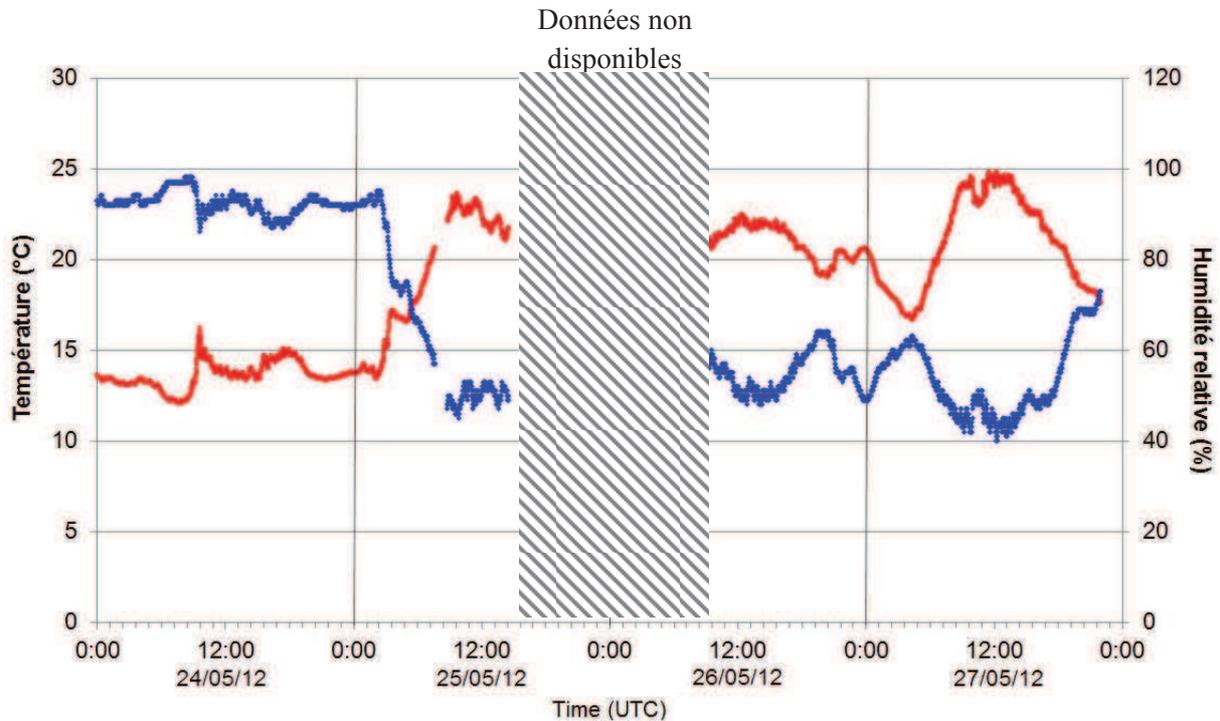


Figure 64 : Température (rouge) et Humidité relative (bleu), enregistrées sur le site de mesures aval à l'aide d'une station météorologique, du 24 au 27 mai 2012

Ces conditions d'humidité importante ont conduit à la formation de brouillards qui se sont maintenus tout au long de la journée de mesures entraînant, d'une part, une diminution du rayonnement solaire (Figure 58). Ainsi, l'activation photochimique de l'oxydation des gaz précurseurs émis par la source industrielle, engendrant ensuite des mécanismes de conversion gaz/particules, est limitée. D'autre part, cette humidité élevée est défavorable à la formation de nanoparticules par nucléation (Gao et al., 2009). Toute cela est cohérent avec une diminution générale de la concentration en nombre et une absence du mode granulométrique de la gamme 10-30 nm (nucléation) pour la journée du 24 mai 2012 (Figure 62).

1.2.4 Conclusion

L'évolution de la distribution granulométrique des particules montre une importante croissance du nombre de particules ultrafines (10-80 nm) lors du passage des masses d'air au dessus du site industriel avec parfois des épisodes d'apport important des plus fines particules

(10-50 nm) pouvant durer quelques heures. L'importante variabilité temporelle observée peut s'expliquer par :

- La formation, puis le grossissement de nanoparticules lors du refroidissement des panaches,
- Des émissions intermittentes de particules liées au procédé industriel,
- la dynamique atmosphérique ou d'éventuelles modifications de la structure de la couche limite atmosphérique,
- une évolution des conditions atmosphériques (humidité, ensoleillement) propice à la formation d'aérosols secondaires par nucléation.

Les résultats obtenus témoignent de la formation de nanoparticules dans la gamme 10-20 nm par nucléation se produisant soit au sein même des conduits ou en sortie immédiate des cheminées de l'industriel. Les concentrations élevées en gaz précurseurs tels que les NO_x ou le SO₂ (notamment au sein de la cheminée A) associées à une température élevée sont favorables à ces processus. De plus, les particules ainsi formées grossissent instantanément par condensation vers le mode 20-50 nm, en raison d'une diminution brutale de la température des gaz émis.

Ces conclusions constituent une première hypothèse des résultats obtenus dans le cadre de la campagne estivale 2012 (campagne Nano-Indus). L'interprétation des données obtenues par d'autres instruments tels que les AMS ou le LIDAR permettra de progresser dans la compréhension de ces phénomènes de formation de nanoparticules.

II. Suivi spatial des panaches d'émission de VMF

Un suivi spatial des émissions du site a été réalisé dans le cadre de la campagne estivale 2010 à l'aide des mesures optiques par LIDAR. Ce suivi a permis d'une part d'appréhender les contours des panaches et la distribution spatiale des aérosols et d'autre part de déterminer la position précise des sites de mesures et de prélèvements qui seront exploités dans le quatrième chapitre du présent mémoire.

Le LIDAR utilisé est un appareil à fonctionnement angulaire qui permet de suivre l'évolution du panache en fonction de son éloignement par rapport à la source. La stratégie utilisée pour

ces mesures est développée plus largement dans le chapitre 2 §III.3. La Figure 65 positionne le LIDAR par rapport au site d'étude.

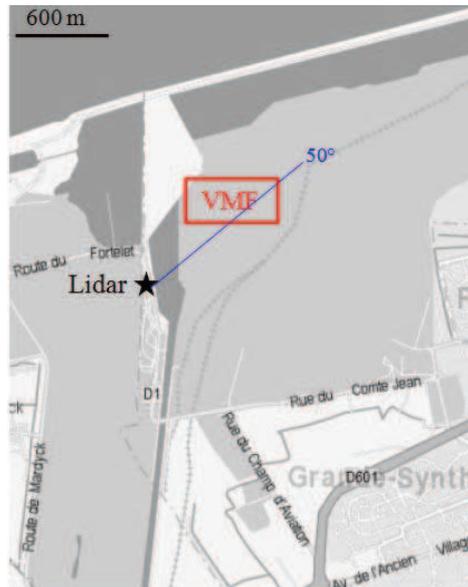


Figure 65 : Carte de la zone d'étude, indiquant la position du LIDAR par rapport à l'industriel étudié

Dans un premier temps, des coordonnées de référence (angle et distance) sont établies et serviront de point de repère pour le suivi du panache [bâtiment de la Halle de Coulée : 50°/Nord, distance par rapport au LIDAR : 650m] (Figure 65). Le panache d'émission est ensuite suivi à distance croissante de la source en modifiant l'angle azimutal.

Il convient de préciser que le panache de particules de l'industriel n'est pas visible à l'œil nu. De plus, les émissions issues de l'atelier d'agglomération et de la halle de coulée (lorsqu'elle est en fonctionnement) se rassemblent en un seul et même panache.

II.1 Détermination des conditions météorologiques propices au suivi

Une étude préliminaire menée sur trois jours (23 mars 2010, 8 et 9 avril 2010) a permis de renseigner les conditions météorologiques propices au suivi du panache des émissions de l'industriel et de déterminer jusqu'à quelle distance celui-ci peut être détecté et suivi par mesures optiques.

Les caractéristiques et données météorologiques de ces journées de mesures sont données dans le Tableau 12.

Chapitre 3 : Evolution spatio-temporelle

Date	Heures de mesures (UTC)	Secteur de vent		Vitesse du vent (m/s)		Température (°C)		Humidité relative (%)	
				min	max	min	max	min	max
23-mars-10	09h30-14h30	171°	Sud-Sud/Est	2,2	4,5	9,7	13,6	74	87
08-avr-10	09h30-14h30	21°	Nord-Nord/Est	3,1	4,9	8,8	10,6	72	85
09-avr-10	09h30-13h	272°	Ouest	1,3	3,6	11,5	13,7	60	75
	14h-17h	36°	Nord-Nord/Est	3,6	5,4	10,1	11	78	83

Tableau 17 : Caractéristiques et données météorologiques des journées de mesures de l'étude préliminaire menée en mars-avril 2010

Seuls quelques changements mineurs des données météorologiques ont été observés au cours des périodes de mesures (Tableau 17). Le suivi par LIDAR n'est donc vraisemblablement pas affecté par une variabilité des conditions météorologiques.

Le suivi du panache de fumées de VMF a donc été appréhendé sous trois directions de vents différentes : secteur Sud-est, Ouest et Nord-Nord/Est. Le site industriel est influencé différemment par les sources avoisinantes et le bruit de fond environnant (urbain, industriel, marin) en fonction de la direction du vent (Figure 66).

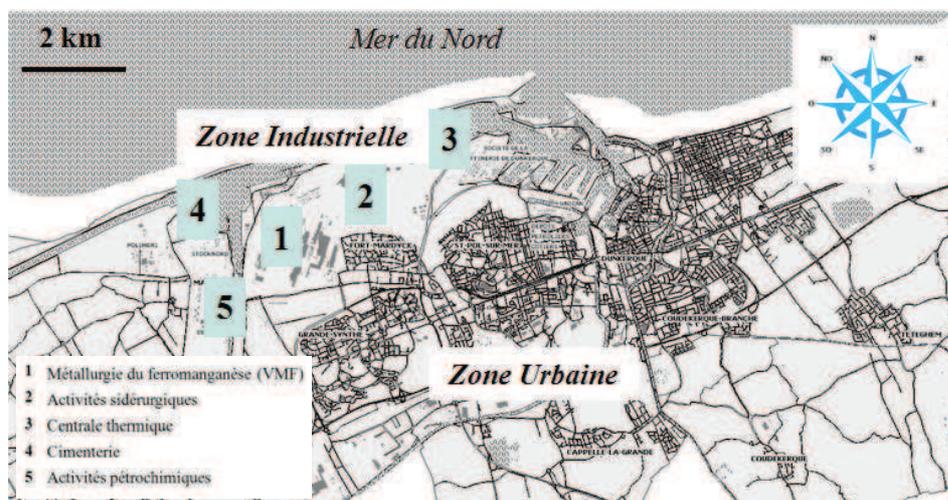


Figure 66 : Carte de la zone d'étude et localisation des sources d'émissions canalisées à proximité immédiate du site d'étude (1)

A proximité immédiate de la source (quelques mètres des principaux émissaires), le panache industriel a pu être identifié pour chaque journée de mesures (Figure 67).

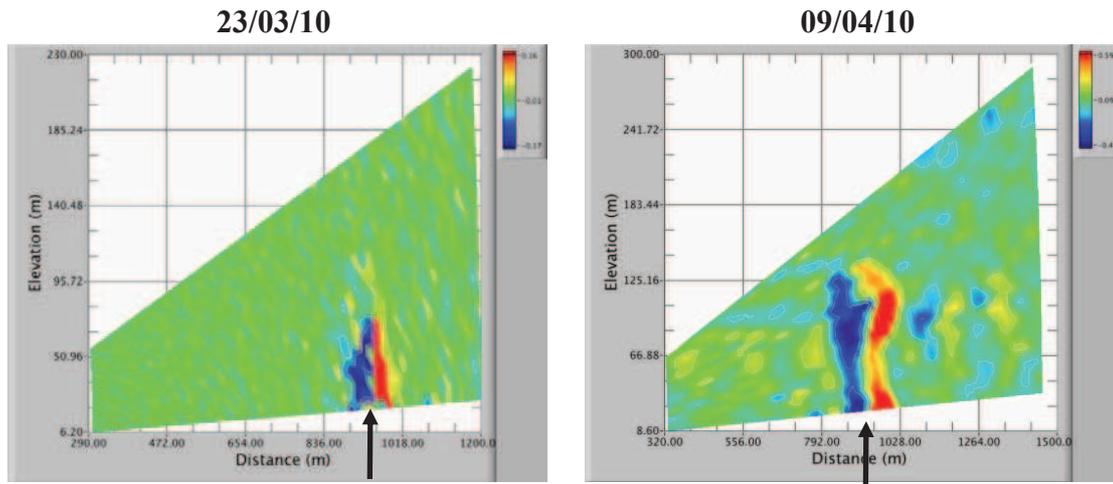


Figure 67 : Scans verticaux obtenus par mesures LIDAR à proximité immédiate de la source d'émission pour les 23 mars et 9 avril 2010

Par contre, seules les mesures effectuées par vent de secteur Nord ont permis de suivre le panache à distance croissante de la source (8 avril et 9 avril après-midi). Dans les cas d'un vent de secteur Sud-est ou Ouest, le panache de VMF ne se distingue pas du bruit de fond environnant à mesure que l'on s'éloigne de la source (Figure 68). En effet, celui-ci se disperse rapidement et l'intensité du signal devient trop faible pour être détectée. De nombreuses interférences liées à la présence et au mélange des panaches d'autres sources sont à déplorer. Dans le cas d'un vent de secteur Sud-est, celles-ci sont dues à la zone urbaine (composante « sud » du vent) et à des sources d'émissions canalisées situées à l'est de l'usine (Figure 66). Dans le cas d'un vent de secteur Ouest, ces interférences proviennent probablement d'activités industrielles situées à l'ouest de VMF (Figure 66).

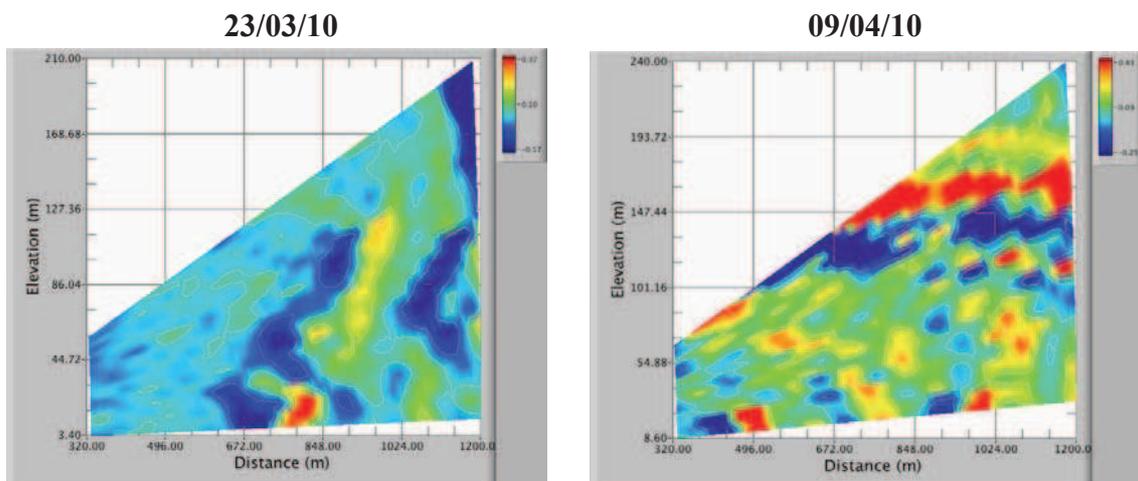


Figure 68 : Scans verticaux obtenus par mesures LIDAR en s'éloignant de la source d'émission d'un angle azimutal de 10°, pour le 23/03/10 par vents de secteur Sud/Est et pour le 09/04/10 par vents de secteur Ouest

Chapitre 3 : Evolution spatio-temporelle

Les mesures LIDAR permettent d'étudier potentiellement la dispersion des panaches industriels. Dans le cas de l'étude de VMF, le suivi spatio-temporel des émissions n'est réalisable en pratique que lorsque le vent est de secteur « Nord » (Figure 69). En effet, dans ce cadre, le bruit de fond environnant arrivant sur le site étudié est un bruit de fond marin dont le signal est clairement différenciable de celui du panache de fumées industrielles. Le panache de fumées peut alors être suivi de sa source d'émission jusqu'à une distance de 1500m environ. Ensuite, son intensité est trop faible pour être détectée (dispersion).

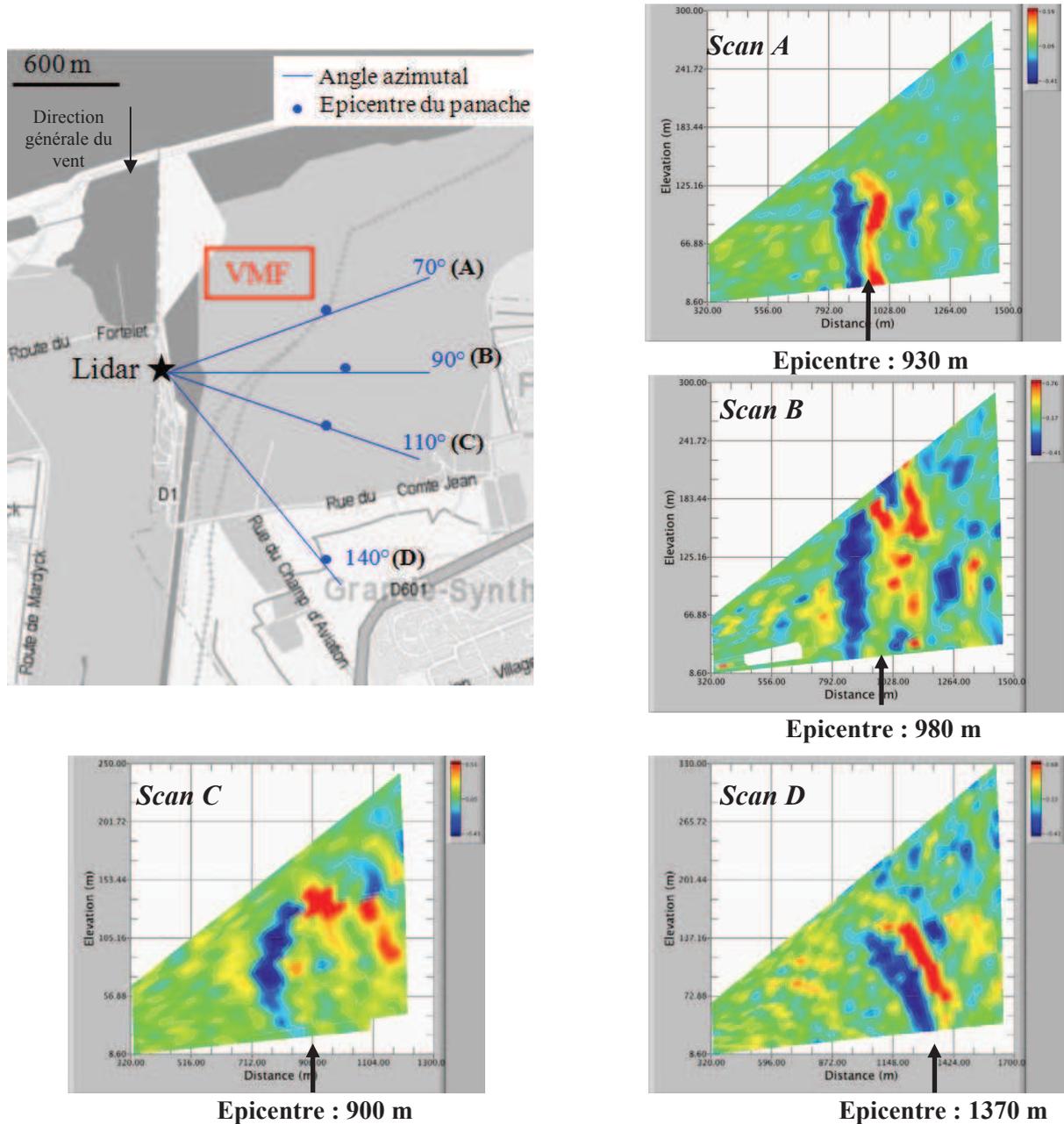


Figure 69 : Scans verticaux obtenus par mesures LIDAR lors du suivi du panache de fumées de VMF par vents de secteur Nord le 09-04-10 après-midi (la distance où se situe l'épicentre du panache est la distance du panache par rapport au LIDAR et non par rapport à la source)

II.2 Stratégie de mesures de la campagne 2010

Les résultats obtenus pour le suivi spatial du panache issu de VMF (toutes sources d'émissions canalisées confondues) pour la journée du 17 juin 2010 sont présentés dans cette partie à titre d'exemple. Ce suivi a permis de clairement définir et délimiter les positions des sites de mesures et de prélèvements des particules atmosphériques par impaction en cascade sur différents supports de collection qui seront exploités dans le chapitre suivant.

II.2.1 *Détermination de la position du site de prélèvement « Aval 1 »*

La Figure 70 présente la stratégie adoptée avec le LIDAR pour fixer précisément la position du site de mesures et de prélèvements « Aval 1 » dans le panache d'émission métallurgique.

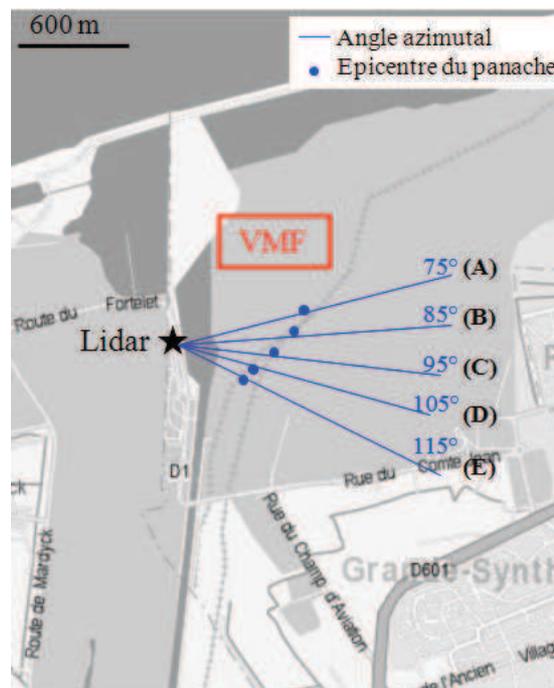


Figure 70 : Carte de la zone d'étude, indiquant la stratégie employée avec le LIDAR pour fixer la position du site de mesures et de prélèvements pour le point « Aval 1 » du 17 juin 2010

Le panache a été suivi à distance croissante de la source VMF en modifiant l'angle azimutal de 75° à 115°/nord. La Figure 71 représente les scans verticaux obtenus pour chaque angle de mesures dans cette zone.

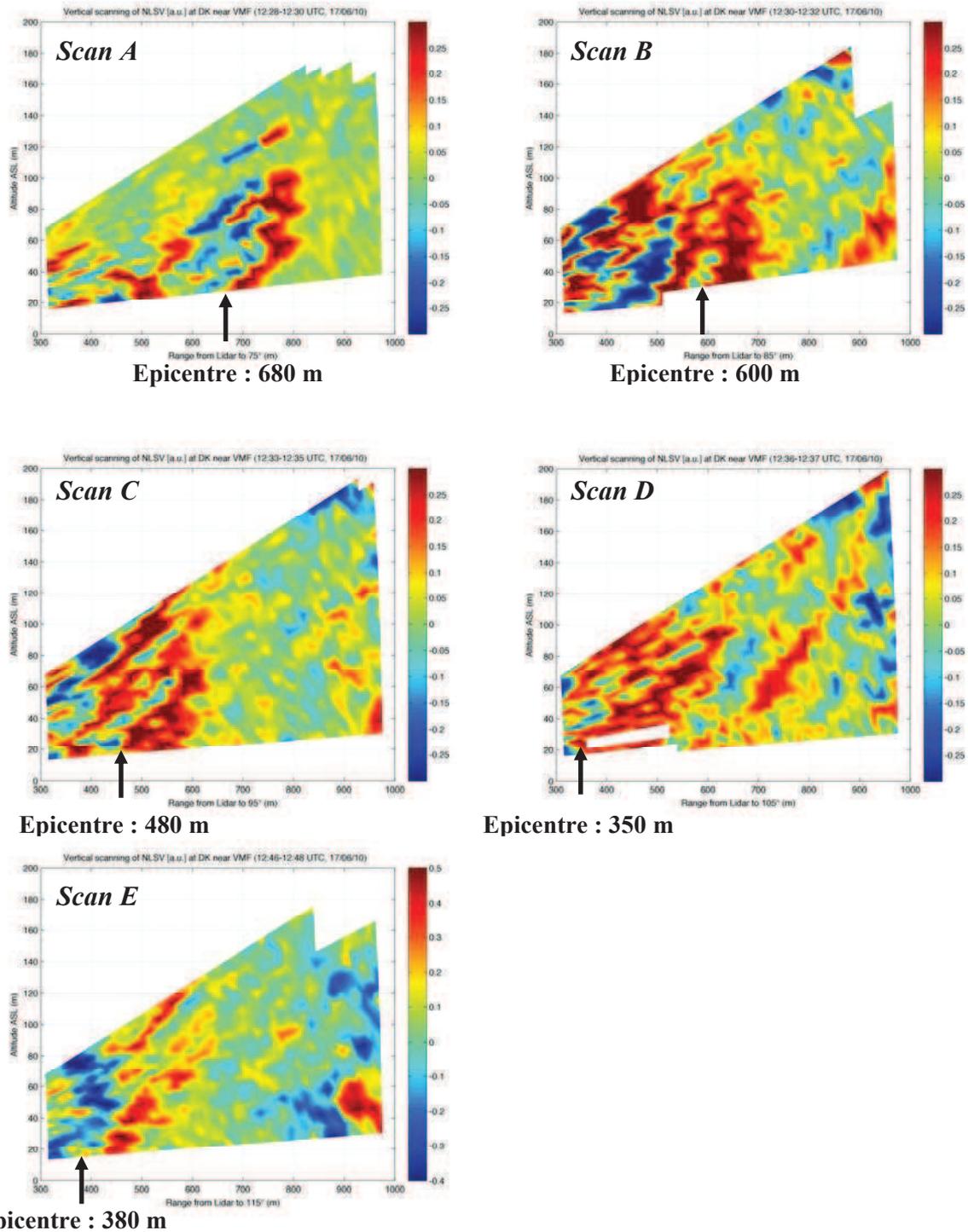


Figure 71 : Scans verticaux obtenus par mesures LIDAR lors du suivi du panache des émissions canalisées de VMF par vent de secteur nord-est le 17 juin 2010 pour le point de prélèvement « Aval 1 »

Le premier scan vertical obtenu (scan A) permet clairement d'identifier le panache à la sortie des cheminées de l'industriel VMF à une distance de 325 m (angle de tir 75°/nord). Celui-ci se situe à une distance de 680m par rapport à la position du LIDAR et s'élève jusqu'à une

hauteur de 120m environ. Ce premier résultat est en concordance avec nos points de référence.

Le second (scan B) et troisième scan (scan C) correspondent à un éloignement par rapport à la source respectivement de 500m (angle de tirs 85°/nord) et 600 m (angle de tirs 95°/nord). Le panache commence à se disperser et d'autres interférences se mêlent au bruit de fond, provenant de sources à proximité. Néanmoins, il reste possible de l'identifier à une distance de 600 m par rapport à la position du LIDAR pour le scan B et 480 m par rapport à la position du LIDAR sur le scan C. Il est intéressant de noter que la partie réfléchi (bleue) du panache se distingue très peu sur les scans. Cet effet s'explique par l'absorption importante liée aux panaches interférents.

Le quatrième scan (scan D) correspond à un éloignement par rapport à la source de 700m (angle de tir 105°/nord). Le panache est assez diffus mais reste localisable à une distance de 350 m par rapport à la position du LIDAR. Son identification est possible uniquement à l'aide de l'ensemble des scans précédents.

Enfin, le cinquième scan (scan E) correspond à un éloignement par rapport à la source de 800m (angle de tir 115°/nord). Le panache est clairement identifiable à une distance de 380 m par rapport à la position du LIDAR.

Pour ces deux derniers scans, malgré un manque de visibilité en dessous de 20m, la base du panache se trouve au sol en raison de la turbulence convective. Le point de prélèvement « Aval 1 » du 17 juin 2010 se situe entre les scans D et E, à une distance de 750 m par rapport à la source. La position précise du point d'échantillonnage est liée à des contraintes terrain.

II.2.2 Détermination de la position du site de prélèvement « Aval 2 »

La Figure 72 présente la stratégie adoptée avec le LIDAR pour fixer précisément la position du site de mesures et de prélèvements pour le point « Aval 2 » pour la journée du 17 juin 2010 dans le panache d'émission métallurgique.

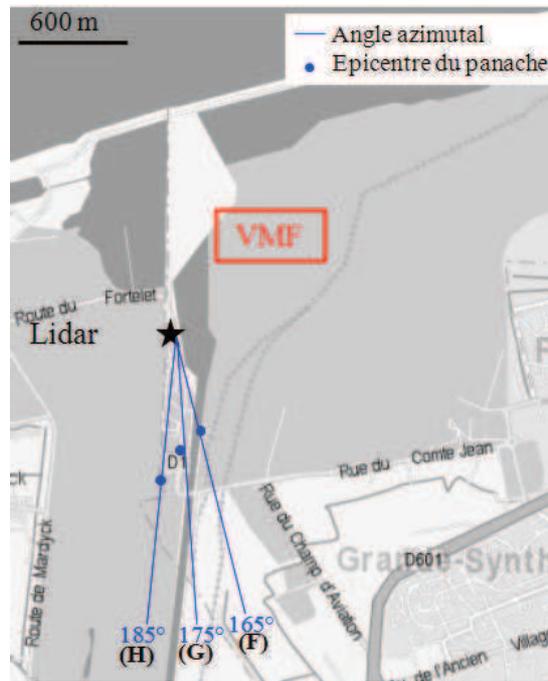
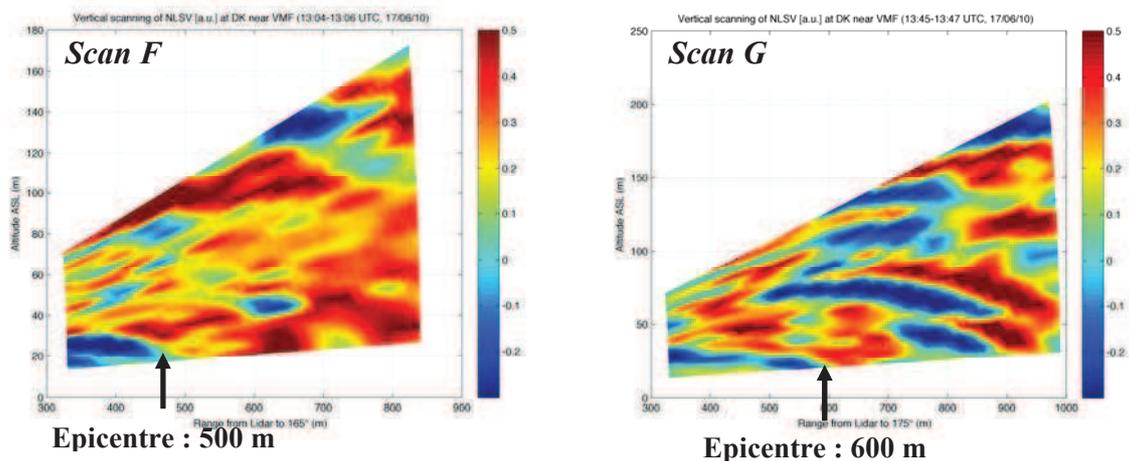


Figure 72 : Carte de la zone d'étude, indiquant la stratégie employée avec le LIDAR pour fixer la position du site mobile de mesures et de prélèvements pour le point « Aval 2 » du 17 juin 2010

Le panache a été suivi à distance croissante de la source VMF en modifiant l'angle azimutal de 165° à 185°/nord. La Figure 73 représente les scans verticaux obtenus pour chaque angle de mesures dans cette zone.



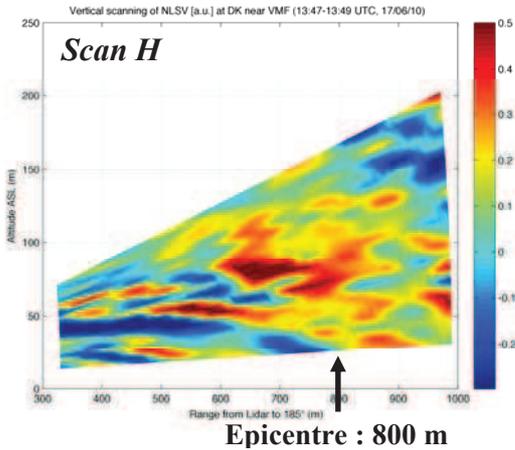


Figure 73 : Scans verticaux obtenus par mesures LIDAR lors du suivi du panache des émissions canalisées de VMF par vent de secteur nord-est le 17 juin 2010 pour le point de prélèvement « Aval 2 »

D'autres panaches se mêlent au bruit de fond et au panache de fumées de VMF. Cependant, à l'aide du suivi spatio-temporel réalisé au préalable, il est possible d'identifier celui de VMF comme étant celui proche du sol à une distance par rapport à la position du LIDAR de 500m pour le scan F, de 600m pour le scan G et de 800m pour le scan H.

En raison également des contraintes du terrain, le point de prélèvement « Aval 2 » du 17 juin 2010 se situe entre les scans G et H, à une distance de 1550 m par rapport à la source d'émission.

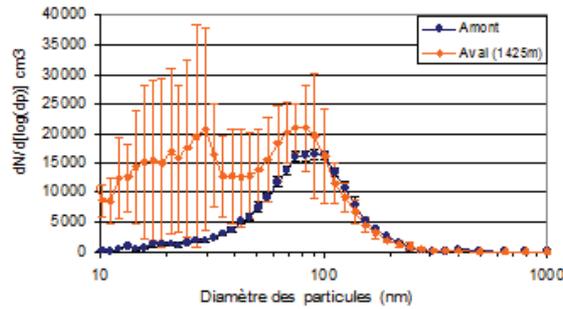
En utilisant la même méthodologie, un suivi spatio-temporel du panache de fumées étudié a été réalisé et nous a permis de définir les sites « Amont », « Aval 1 », « Aval 2 » de mesures et de prélèvements des particules métallurgiques pour les deux autres journées de la campagne estivale 2010. Les mesures faites par LIDAR permettent donc bien de rendre compte de la dispersion du panache de fumées en fonction de la distance à l'émissaire.

II.3 Distribution granulométrique des particules en champ proche

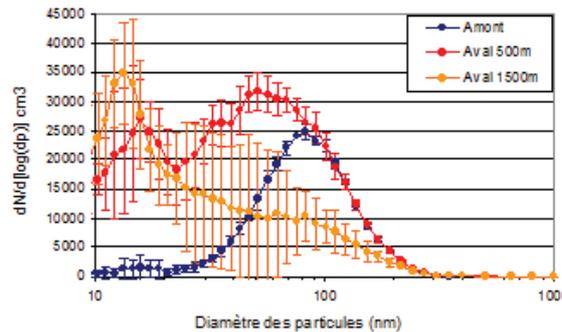
Une campagne de mesures des aérosols en environnement proche de l'industriel a été réalisée en mai – juin 2010. La stratégie de mesures et les caractéristiques de prélèvements sont indiqués au Chapitre 2 - § II.1.

La Figure 74 présente les distributions granulométriques en nombre, déterminée par SMPS et OPC, pour chaque point de mesures (Amont, Aval 1 et Aval 2) pour les 18 et 21 mai et le 17 juin 2010.

18 mai 2010



21 mai 2010



17 juin 2010

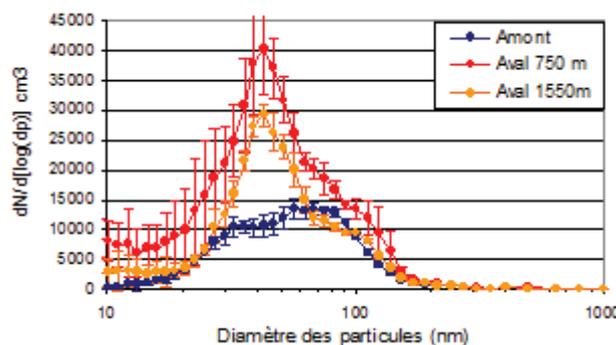


Figure 74: Distribution granulométrique moyenne en nombre, déterminée par SMPS (5-350 nm) et OPC (400-1000nm) en amont et en aval du site industriel pour les trois jours de prélèvements : 18 et 21 mai 2010 et 17 juin 2010. Les barres d'erreurs correspondent à ± 1 écart-type

La répartition granulométrique en nombre obtenue en amont du site industriel, à proximité immédiate du front de mer, est assez reproductible (RSD [Relative Standard Deviation] $\approx 15\%$) avec un seul mode granulométrique centré sur 80-100nm. On sait que la surface marine produit des aérosols secondaires inorganiques (sulfates provenant de l'oxydation du DMS [sulfure de diméthyle] gazeux, iodures) ou organiques (O. Dowd et al., 2002), qui par condensation forment des aérosols de taille comprise entre 10 et 100nm, ce qui correspond au spectre granulométrique observé. De plus, étant donné cette faible variabilité, nous pouvons supposer que le point de prélèvement situé en amont du site industriel, à proximité immédiate du front de mer (Figure 23), est bien situé dans la couche limite atmosphérique marine.

Il convient de noter également que la fraction de particules de diamètre supérieur à quelques centaines de nanomètres, jusqu'à quelques microns est extrêmement faible quel que soit le prélèvement. La faible concentration en nombre de ces particules, correspondant notamment au mode « grossier » de l'aérosol est un fait connu (Seinfeld and Pandis, 1998).

A l'inverse, les échantillonnages réalisés au sein des panaches font apparaître une génération de particules ultrafines dont la taille est globalement comprise entre 10 et 100nm. De plus, comparées aux mesures réalisées en amont des émissaires, les distributions granulométriques observées en aval sont très peu reproductibles bien que la plupart des particules se trouvent au sein du mode « nucléation-condensation » (diamètre inférieur à 100 nm). L'évolution de ces particules avec le temps, telle qu'elle apparaît lors de prélèvements effectués à distance croissante de la source est donc très variable et peut être liée à la structure de l'atmosphère.

Dans le cas des prélèvements réalisés les 21 mai et 17 juin 2010, les écart-types obtenus sont plus faibles que ceux du 18 mai 2010 (variabilité plus faible). Cette différence résulte principalement selon nous de l'influence d'une brise de mer, observée uniquement pour la journée de mesures du 18 mai 2010. La Figure 75 représente l'évolution en fonction du temps de la direction (en gris) et de la vitesse du vent (noir) pour cette journée de mesures. Une brise de mer se produit entre 9h et 23h UTC et se traduit par un changement brutal de direction de vent (150° à 50° à 9h UTC, Figure 75) et une augmentation de la vitesse du vent (2 m/s à 5-6 m/s, Figure 75) engendrant une turbulence plus importante.

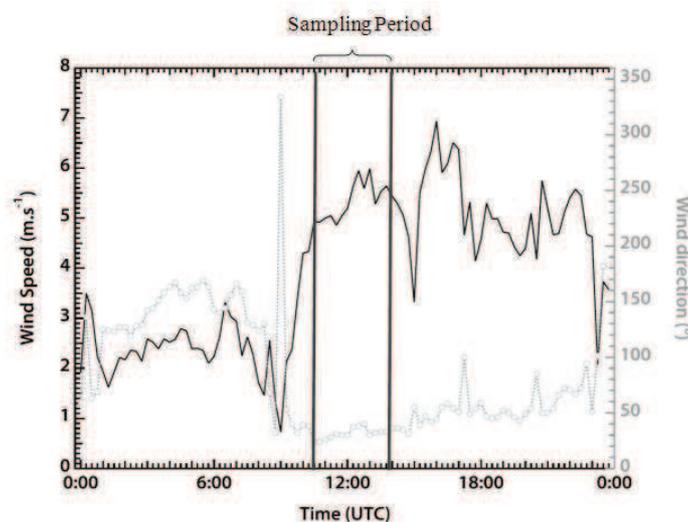


Figure 75 : Evolution de la vitesse (noir) et de la direction du vent (gris) pour la journée du 18 mai 2010, déterminée par mesures SODAR

Ainsi, il est probable, avant que la brise de mer ne débute (9h UTC) que les polluants émis à la fois par la zone urbaine et par la zone industrielle du littoral dunkerquois soient transportés vers le front de mer par un vent de secteur sud-est. Ces polluants se trouvent « piégés » au sein d'une couche atmosphérique résiduelle qui va venir se positionner juste au-dessus de la couche limite marine. Au cours de l'épisode de brise de mer, la direction du vent change de manière radicale et les polluants transportés jusqu'alors au-dessus de la couche marine vont être de nouveau entraînés vers le continent. Ce phénomène va entraîner un mélange important au niveau du front de brise de mer (qui est positionné à quelques centaines de mètres du trait de côte, vers l'intérieur) et donc au sein de la couche limite atmosphérique au sein de laquelle sont émises les particules industrielles étudiées. Ces dernières se retrouvent donc mélangées à des aérosols d'origines diverses (particules marines et urbaines) de tailles différentes, ce qui engendre une distribution granulométrique plus variable.

Les distributions granulométriques en nombre déterminées pour les deux autres jours de prélèvements : le 21 mai et le 17 juin 2010, sont obtenues par vents dominant de secteur Nord-est (sans influence de brise de mer).

Ces distributions granulométriques présentent, pour les deux jours de mesures, un mode centré sur 50-80 nm de diamètre, caractéristique de particules non-volatiles issues du grossissement de noyaux primaires. Pour la journée du 21 mai 2010, on voit également apparaître un deuxième mode de particules centré sur 10-30 nm, caractéristique de la formation d'aérosols organiques secondaires issus directement du phénomène de nucléation (Kulmala and Kerminen, 2008), suivi de condensations homogènes ou hétérogènes. En effet, étant donné le temps de résidence atmosphérique extrêmement court de ces aérosols, il est peu probable qu'ils aient pu être produits par photo-oxydation de gaz précurseurs (cela renvoie aux interrogations du paragraphe précédent).

L'abondance relative de ces deux modes majeurs en aval de l'émissaire dépend fortement du jour de prélèvement et donc des conditions de dynamique atmosphérique. En effet, le mode « accumulation » est prédominant pour la journée du 17 juin 2010, et ne présente pas d'évolutions significatives entre les points de mesures réalisés à 750m et à 1550m du point d'émission. On constate néanmoins une diminution de la concentration en nombre des particules lorsqu'on s'éloigne de la source. Ce phénomène est vraisemblablement lié à la

dilution du panache puisqu'il concerne toutes les classes de taille dans la gamme 10-1000nm. Ces particules sont donc très probablement émises directement au cours du procédé de fabrication et sont des particules non-volatiles. Ceci est par ailleurs en accord avec la mesure granulométrique des particules déterminées *In-Situ* par MEB-EDS au sein des 3 cheminées principales pour la fraction la plus fine $PM_{0,1-1}$ (Chapitre 4 – Figure 83).

A l'inverse, deux modes principaux sont observés pour la journée du 21 mai 2010 mais leur abondance relative est totalement différente aux deux points de mesures. En effet, en parallèle de l'observation de la dilution du panache (diminution de la concentration en nombre des particules pour le mode 50-80nm), une augmentation de la concentration en nombre est observée pour le mode 10-30nm. Cette augmentation brutale pourrait être expliquée par la perte, au cours du transport atmosphérique, de la partie volatile des particules de taille initialement comprise entre 50 et 100 nm. Ce phénomène entraînerait une réduction de la taille de la particule et laisserait un corps de particules réfractaires (Dall'Osto et al., 2011). Toutefois, nous n'avons pas observé de particules dans cette gamme de taille au cours de nos analyses par MEB-EDS pour l'échantillon du 21 mai 2010, bien que leur abondance relative soit très importante.

Ces particules correspondent donc très probablement à des particules volatiles provenant par ailleurs de la production d'aérosols organiques secondaires. Elles ne peuvent donc pas être observées par microscopie électronique car elles sont volatilisées sous le vide du microscope. Ceci est confirmé par l'observation par microscopie électronique en transmission de nombreuses tâches résiduelles sur cet échantillon, correspondant à des particules volatilisées sous le faisceau électronique (Figure 76).

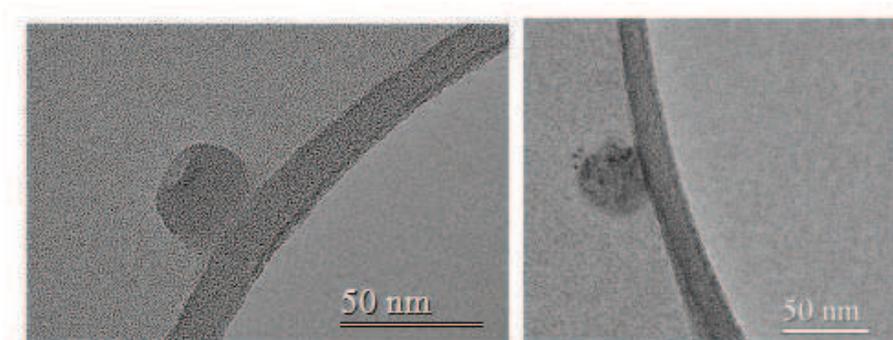
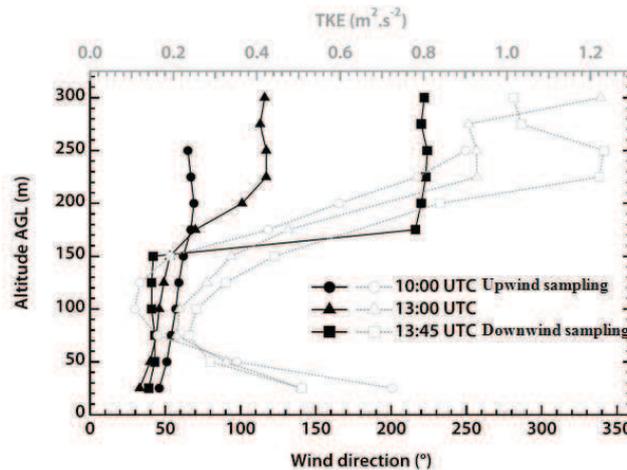


Figure 76 : Images résiduelles typiquement observées au TEM pour les particules se volatilisant sous le faisceau électronique (échantillon collecté le 21 mai 2010 à 500m de l'émissaire)

L'émergence de particules volatiles d'origine différente en aval du site industriel pour la journée du 21 mai 2010 peut être expliquée par les conditions de dynamique atmosphérique. L'étude de l'évolution de la direction du vent et de la TKE [Turbulence kinetic energy] avec l'altitude nous renseigne à cet égard. La TKE sert à évaluer l'intensité de la turbulence atmosphérique. Pour la journée du 21 mai 2010, la formation d'une double couche atmosphérique caractérisée par des structures de vents différentes est observée en dessous de 300m avec le SODAR (Figure 77A). Ce phénomène n'a pas été observé pour la journée du 17 juin 2010 (structure stable de l'atmosphère) (Figure 77B).

A- 21 mai 2010



B- 17 juin 2010

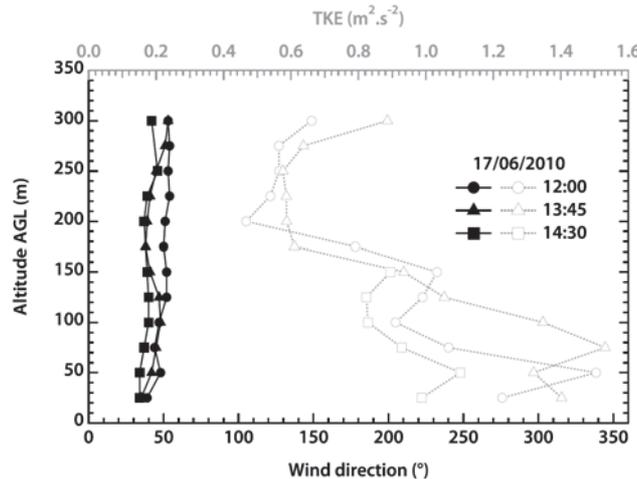


Figure 77 : Evolution de la direction du vent (noir) et de l'énergie cinétique de turbulence (TKE) (gris) en fonction de l'altitude, déterminée par mesures SODAR, pour les journées A- du 21 mai et B- 17 juin 2010

Pour la journée du 17 juin 2010 (Figure 77B), la direction du vent est constante au cours de la journée (vents de secteur Nord/Est 40-45°) avec une turbulence atmosphérique relativement importante ($0,4 < TKE < 1,6$). Pour la journée du 21 mai 2010 (Figure 77A), une double

couche atmosphérique se forme à partir de 13h UTC. Celle-ci résulte d'un changement de direction du vent à une altitude supérieure à 150m. En effet, entre 0 et 150m, un vent de secteur Nord-est (45°) prédomine tandis qu'à une altitude supérieure à 150 m, un vent de secteur Sud-ouest (200°) est établi. Dans cette couche atmosphérique supérieure (150-300m), les polluants ont donc une autre origine que ceux présents dans la couche inférieure (0-150m). De plus, la couche atmosphérique supérieure est caractérisée par une forte turbulence ($0,6 < TKE < 1,6$), ce qui va entraîner un cisaillement important au niveau de la zone de contact (150m) et permettre ainsi l'injection de polluants d'une autre origine dans la couche atmosphérique inférieure là où sont émises les particules industrielles étudiées. Ce sont donc probablement ces polluants qui vont contribuer à l'augmentation du nombre de particules dans le mode 10-30nm pour le point échantillonné à 1500m de la source le 21 mai 2010. En effet, ce point de mesures a été réalisé à 13h30 UTC, après mise en place de la double structure de vents atmosphériques. Les points réalisés en amont et à 500m de l'émissaire ont été réalisés avant 13hUTC et ne sont donc pas influencés par cette structure atmosphérique. En conclusion, les émissions de particules ultrafines par VMF se situent essentiellement dans la gamme 50-100 nm et non dans le mode de nucléation.

CHAPITRE 4

*CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE
DES PARTICULES FINES D'ORIGINE
METALLURGIQUE*

Un des objectifs de cette étude est de caractériser la phase particulaire sur le site d'une industrie représentative de la région dunkerquoise (métallurgie) par la combinaison de mesures à la source (cheminées) et dans l'environnement immédiat, c'est-à-dire au sein même des panaches émis, à une distance inférieure à 2000 m. Cela doit nous permettre d'accéder à la connaissance des caractéristiques physico-chimiques des polluants quittant réellement le périmètre du site industriel. Dans ce cadre une campagne d'échantillonnage des particules a été réalisée en mai et juin 2010. Les particules atmosphériques ont été collectées et caractérisées à la fois à la source (au sein des cheminées de VMF) et dans l'environnement proche de l'usine.

I. Caractérisation des particules à la source

Comme indiqué au chapitre 2 §I.2.2, le site industriel VMF est constitué de trois émissaires canalisés principaux : les cheminées dites de « Cuisson » (Cheminée A) et de « Refroidissement » (Cheminée B) de l'atelier d'agglomération et la cheminée d'aspiration d'ambiance de la halle de coulée (Cheminée C). Les poussières retenues par les systèmes de filtration des trois cheminées ont été récupérées en grande quantité (« refus » de filtration). Par ailleurs, trois prélèvements de deux minutes chacun ont été réalisés au sein même de ces trois cheminées à un intervalle de temps de 45 minutes environ. Seules les fractions récoltées les plus fines correspondant aux étages d'impaction $PM_{0,1-1}$ et PM_{1-10} ont été analysées.

I.1 Particules retenues par les systèmes de dépoussiérage industriel

La distribution granulométrique en nombre des particules collectées au sein même des systèmes de filtration des trois principales cheminées a été déterminée par granulométrie laser. La Figure 78 rassemble les résultats ainsi obtenus.

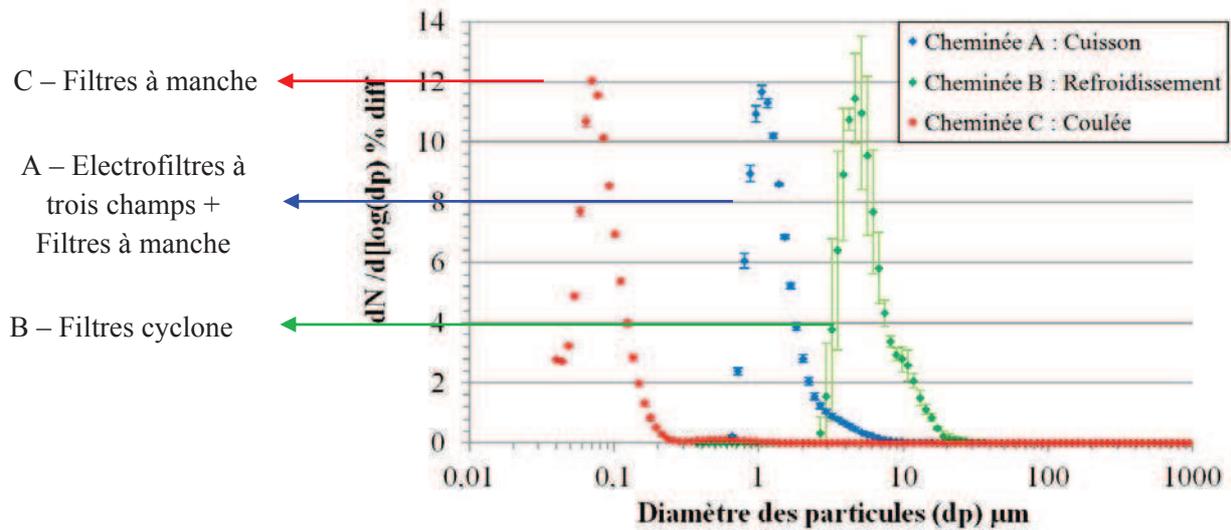


Figure 78 : Distribution granulométrique des particules collectées à la source, dans les systèmes de dépolluierage industriel pour les trois émissaires principaux de VMF

Les distributions granulométriques observées sont différentes selon la cheminée considérée, même si celles-ci sont toutes unimodales avec un mode principal centré sur $1\mu\text{m}$ pour la cheminée A, $5\mu\text{m}$ pour la cheminée B et 100nm pour la cheminée C. Ce mode granulométrique principal observé correspond au diamètre de coupure ou d'efficacité de collection des systèmes de dépolluierage industriel utilisés. Ceux-ci sont par ailleurs différents suivant la cheminée considérée (Cheminée A : Electrofiltres + filtres à manche ; Cheminée B : filtres-cyclone ; Cheminée C : Filtre à manches). Ces distributions laissent supposer que les particules de taille inférieure au mode principal ne sont pas efficacement retenues et se retrouvent donc très probablement au sein même des conduits de cheminées.

On peut remarquer que la cheminée la plus émissive et celle qui correspond au diamètre de coupure le plus important. On peut donc penser que les quantités émises sont plus liées à l'efficacité de filtration qu'au procédé industriel en lui-même. Ceci est corroboré par le fait que les procédés à haute température (cuisson) sont a priori plus émissifs que ceux à plus basse température (refroidissement).

1.1.1 Composition chimique globale

La composition moyenne élémentaire des poussières collectées dans les systèmes de dépolluierage des trois principales cheminées a été déterminée par MEB-EDS (Figure 79).

Quelques milligrammes de particules ont été préalablement déposés sur un support en carbone. Un spectre EDS de la surface de l'échantillon a été acquis à cinq endroits différents.

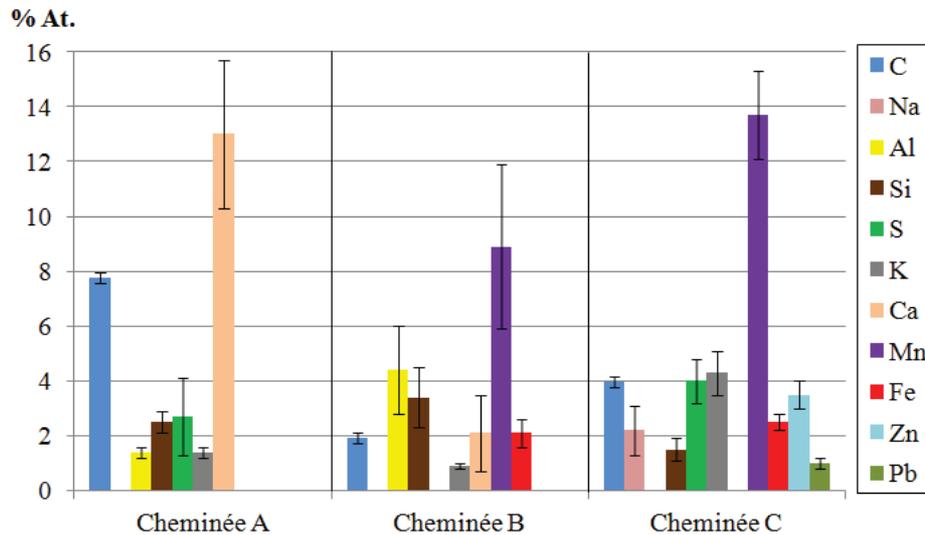


Figure 79 : Composition chimique élémentaire (en % at.) des particules collectées à la source dans les systèmes de dépoussiérage industriel, pour les trois principaux émissaires de VMF

Ces résultats sont en accord avec la nature des matières premières utilisées pour le procédé industriel. Le carbone provient de l'anthracite (Cheminée A et B) ou du coke (Cheminée C), utilisé comme agent de réduction. Ca provient de l'ajout de castine comme fondant, notamment au niveau de l'étape d'agglomération (Cheminée A) et Al et Si proviennent de la gangue du minerai de manganèse. Mn est l'élément métallique majoritaire détecté au niveau du procédé industriel, ce qui est tout à fait en accord avec l'utilisation de minerais de manganèse comme matière première.

1.1.2 Composition chimique à l'échelle de la particule

L'abondance relative des grands types de particules identifiées pour les poussières collectées dans le système de dépoussiérage de la cheminée B (la plus émissive du site industriel) est présentée sur la Figure 80. Ces poussières ont été remises en suspension puis collectées par impaction en cascade 3 étages (PM₁₀, PM₁, PM_{0.1}) pendant quelques minutes de façon à obtenir une bonne répartition des particules à la surface. Quelques centaines de particules ont été analysées pour l'étage de collection contenant la fraction la plus fine PM_{0.1-1}.

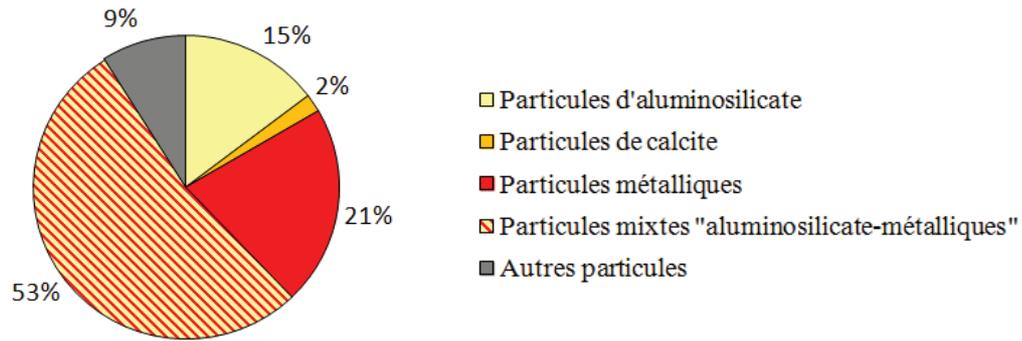


Figure 80 : Abondance relative des grands types de particules, déterminée par MEB-EDS en mode automatisé, pour les particules remises en suspension (PM_{0,1-1}) issues du système de dépoussiérage de la cheminée B (nombre de particules analysées : 729)

La composition élémentaire moyenne obtenue pour chaque grand type de particules identifié est présenté dans le Tableau 18.

Type de particules	Abondance relative	Concentration élémentaire moyenne (% atomique)
Aluminosilicate	15	C(1,6) O(54,0) Al(18,5) Si(17,7) K(1,5) Mn(1,7)
Métallique	21	C(1,1) O(57,4) Al(3,4) Si(2,6) K(1,1) Mn(26,7) Fe(3,5)
Mixte Aluminosilicate-métallique	53	C(1,4) O(53,9) Al(9,6) Si(5,3) K(1,0) Mn(20,3) Fe(3,4)
Autres	11	C(7,0) O(9,0) Na(2,1) Mg(2,7) Al(4,6) Si(5,3) S(4,5) K(2,6) Ca(7,3) Mn(6,9) Fe(4,1)

Tableau 18 : Composition chimique élémentaire moyenne des particules collectées dans le système de dépoussiérage de la cheminée B. Les éléments représentant moins de 1% atomique de la particule ne sont pas reportés

Ainsi les particules issues des systèmes de dépoussiérage industriel de la cheminée B sont constituées à 15% d'aluminosilicates, 21% de particules métalliques et à 53% de particules mixtes « aluminosilicates-métalliques » (Figure 80) ce qui est en accord avec la composition chimique globale déterminée précédemment (Figure 79). De plus, les éléments Mn et Fe sont identifiés sous forme d'éléments majeurs dans les particules classifiées pures « métalliques » ou pour les particules de type « mixte aluminosilicate-métalliques » et sous forme d'éléments mineurs pour les particules de type « aluminosilicates » (Tableau 18).

Enfin, une analyse plus fine des particules mixtes contenant les éléments métalliques Fe et Mn, permet d'obtenir quelques informations supplémentaires sur leur composition chimique (Figure 81). La composition élémentaire moyenne (en %) pour les éléments Al, Si et (Fe + Mn) a été reportée sur chaque axe du diagramme ternaire. Le code couleur utilisé permet d'apprécier la teneur en manganèse par rapport à celle du fer contenu dans ces particules.

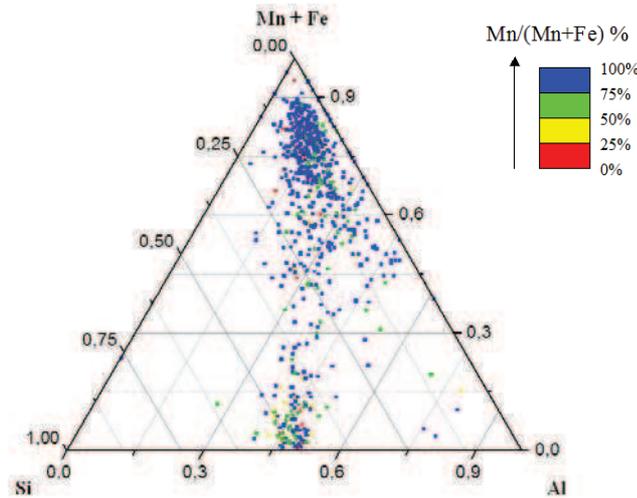


Figure 81 : Diagramme ternaire Al-Si-(Fe+Mn) pour les particules (= 637) contenant des métaux issues du système de dépolluissage de la cheminée B

Les particules contenant des métaux sont associées à des aluminosilicates de composition chimique stable avec un rapport Al/Si proche de 1. Elles diffèrent essentiellement par leurs teneurs en Mn et Fe, avec cependant une richesse en manganèse la plupart du temps supérieure à 50% (points de couleur bleus et verts, Figure 81).

La distribution granulométrique des particules collectées dans et en aval des systèmes de dépolluissage industriel pour chaque cheminée est bien évidemment différente. Les particules grossières sont retenues dans les filtres tandis que les particules les plus fines atteignent le conduit des cheminées. Toutefois, nous pouvons penser que la composition chimique des particules émises sera sensiblement la même dans et en aval du système de filtration, ceci étant lié au temps de séjour extrêmement court au sein des cheminées. Cette hypothèse est d'ailleurs validée dans la partie suivante traitant des particules collectées en aval des systèmes de dépolluissage industriel, avant émission dans l'air ambiant.

I.2 Particules collectées en aval des systèmes de dépoussiérage industriel

I.2.1 *Composition chimique globale*

L'étude de la fraction hydrosoluble de ces prélèvements était initialement envisagée. Les résultats ne sont cependant pas présentés dans le présent mémoire de thèse en raison d'une mauvaise reproductibilité liée au support de collection utilisé (membranes en polycarbonate). La composition moyenne élémentaire des poussières collectées au sein des trois cheminées, déterminée par ICP-MS, est reportée dans le Tableau 19. Ces analyses nous renseignent sur les teneurs en métaux contenus dans les échantillons. Seuls les éléments pour lesquels la concentration était supérieure à leur limite de détection sont reportés dans le tableau.

		PM _{0,1-1}			PM ₁₋₁₀		
		Ech 1	Ech 2	Ech 3	Ech 1	Ech 2	Ech 3
<i>Cheminée A - Atelier d'agglomération - Cuisson</i>	<i>Mn</i>	10,4	4,3	1,3	21,2	1,4	0,6
	<i>Al</i>	< LD	2,8	3,2	6,8	3,7	< LD
	<i>Fe</i>	3,9	0,7	0,6	5,5	0,6	1,0
	<i>Pb</i>	< LD	< LD	< LD	1,5	< LD	1,0
		Ech 1'	Ech 2'	Ech 3'	Ech 1'	Ech 2'	Ech 3'
<i>Cheminée B - Atelier d'agglomération - Refroidissement</i>	<i>Mn</i>	346,4	497,3	297,5	3082,1	1589,6	168,9
	<i>Al</i>	147,7	193,0	130,0	793,9	461,6	506,0
	<i>Fe</i>	73,5	93,5	59,2	580,6	316,2	342,1
	<i>Pb</i>	14,3	19,7	15,8	62,6	36,4	40,4
	<i>Mg</i>	4,1	7,0	3,0	28,5	16,8	17,6
	<i>Zn</i>	0,7	1,5	< LD	5,2	3,0	3,0
	<i>Cu</i>	0,6	1,2	0,4	5,0	2,9	3,0
	<i>Ni</i>	0,6	0,9	0,5	4,3	2,7	2,7
	<i>Cd</i>	0,7	1,1	0,4	3,8	2,2	2,2
	<i>V</i>	0,5	0,6	0,3	2,8	1,6	1,7
		Ech 1''	Ech 2''	Ech 3''	Ech 1''	Ech 2''	Ech 3''
<i>Cheminée C - Halle de coulée</i>	<i>Mn</i>	0,7	0,8	0,5	0,7	0,3	0,2
	<i>Fe</i>	0,2	0,7	0,9	0,3	1,8	1,0
	<i>Zn</i>	0,2	0,2	0,2	< LD	< LD	< LD

* LD : limite de détection

Tableau 19 : Concentrations en éléments majeurs inorganiques et en métaux ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'air), déterminées par ICP-MS, pour les échantillons collectés dans les conduits de cheminées de l'industriel VMF

La cheminée B (dite de « Refroidissement ») située au niveau de l'atelier d'agglomération est la principale source d'émission de poussières avec plus de 32 tonnes de poussières émises par an (F. Blond, communication personnelle). Les teneurs montrent que cette cheminée est également la plus émissive en métaux. En effet, les concentrations sont nettement supérieures à celles déterminées pour les échantillons collectés au sein des cheminées A et C (Tableau 19). On retrouve par exemple en moyenne, 70 fois plus de Mn au sein des échantillons collectés dans la cheminée B sur l'étage PM_{0,1-1} que dans la cheminée A et 500 fois plus que dans la cheminée C.

Les éléments Mn, Al et Fe peuvent être considérés comme les principaux métaux émis par la source industrielle. Leurs concentrations moyennes au sein de la cheminée B sont respectivement de 380, 156 et 75 µg/m³ pour la fraction la plus fine PM_{0,1-1} et 2110, 587 et 413 µg/m³ pour la fraction PM₁₋₁₀. Les éléments Pb et Mg sont essentiellement présents au sein de la cheminée B et représentent les métaux minoritaires émis par la source. Enfin, d'autres éléments métalliques tels que Zn, Cu, Ni, Cd et V sont détectés mais leurs concentrations restent inférieures à 10 µg/m³. Tous ces métaux sont donc émis au cours du procédé de fabrication de l'alliage de ferromanganèse et sont en concordance avec les éléments attendus dans les émissions de l'industriel. En effet, ces derniers sont déjà présents au sein même des matières premières utilisées pour le procédé industriel (minerais de ferromanganèse).

Enfin, les teneurs en métaux sont significativement différentes d'un échantillonnage à un autre. Ces derniers ont été réalisés avec un intervalle de temps de 45 minutes environ. Ceci traduit donc une variabilité importante de la source d'émission. Cependant, si l'on s'intéresse plus particulièrement à l'abondance relative du Mn par rapport aux autres éléments métalliques (Figure 82), on s'aperçoit que celle-ci est sensiblement la même pour les 3 échantillons de la cheminée B quelle que soit la classe de taille ou l'élément considéré.

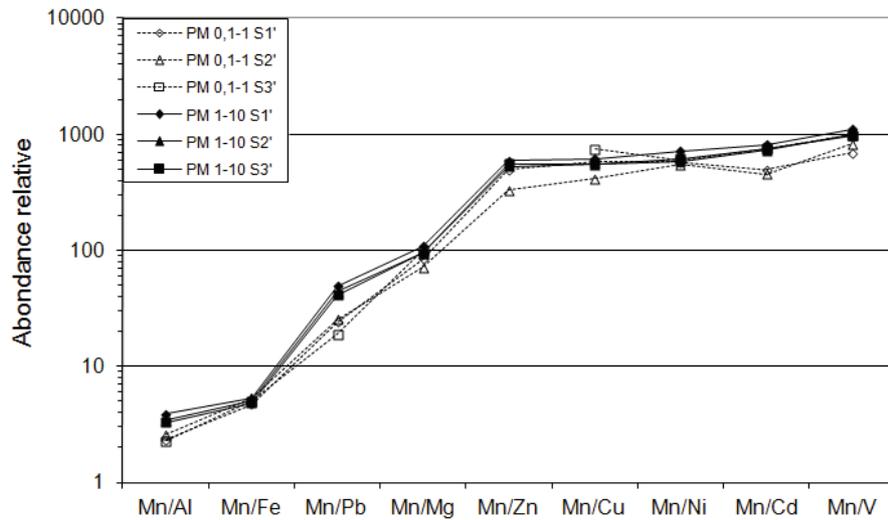


Figure 82 : Abondance relative du Mn par rapport aux autres éléments métalliques, déterminée au sein de la cheminée B (dite de « Refroidissement », située au niveau de l’atelier d’agglomération) pour les trois échantillons collectés et pour les fractions récoltées les plus fines $PM_{0,1-1}$ et PM_{1-10}

Nous pouvons donc considérer que la composition chimique globale émise à la source est constante au cours du temps pour les éléments métalliques en termes de composition, bien que les quantités émises varient significativement au cours du temps. Ainsi, l’abondance relative du Mn peut être utilisée comme signature chimique de la source industrielle. Ces rapports métalliques vont nous permettre de suivre la dispersion du panache de fumées dans l’environnement immédiat de la source d’émission (à moins de 2000m des principaux émissaires).

1.2.2 Composition chimique à l’échelle de la particule

L’analyse globale de particules nous a fourni une information sur la composition moyenne de l’échantillon. L’analyse individuelle de particules nous permet, quant à elle, de décrire plus finement la nature de l’échantillon. La composition chimique et l’état de mélange des particules ont donc été déterminés par MEB-EDS en mode automatisé pour les échantillons collectés au sein des 3 émissaires principaux et pour les fractions les plus fines.

1.2.2.a Distribution granulométrique déterminée par MEB-EDS

L’analyse en mode automatique de quelques centaines de particules a été réalisée pour chaque échantillon collecté dans les cheminées. La distribution en taille des particules analysées, déterminée par MEB-EDS, est reportée sur la Figure 83. Cette distribution granulométrique

correspond à une granulométrie sèche, les particules étant déshydratées sous le vide de la chambre du microscope.

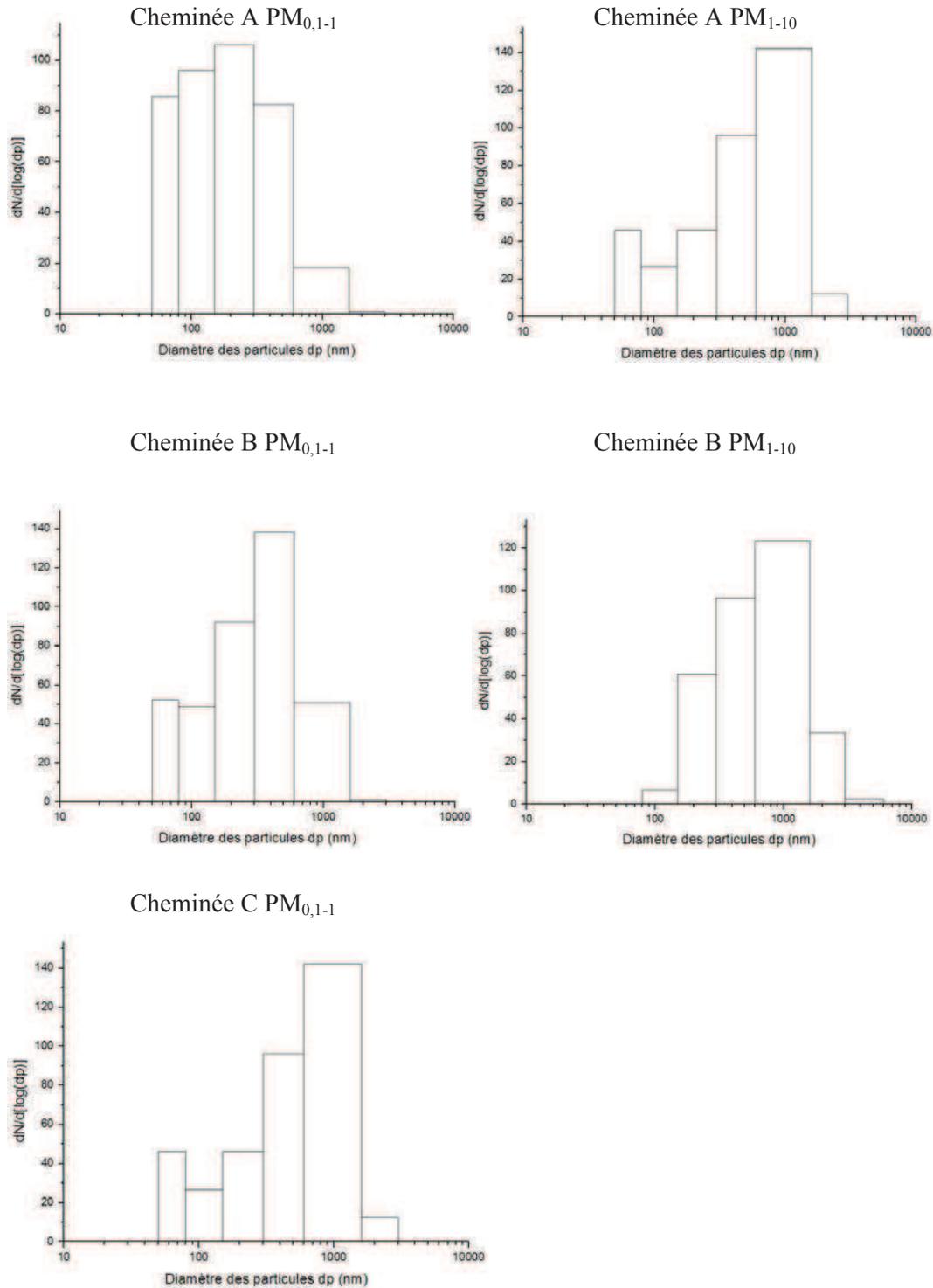


Figure 83 : Distribution granulométrique relative obtenue par MEB-EDS (unité arbitraire) pour les particules collectées au sein des trois émissaires principaux de VMF sur les étages de collection PM_{0,1-1} et PM₁₋₁₀

La distribution granulométrique des particules analysées est différente d'une cheminée à une autre pour la fraction la plus fine $PM_{0,1-1}$. Elle est centrée sur un mode principal vers 200 nm pour la cheminée A, 400 nm pour la cheminée B et 1 μm pour la cheminée C. Ces résultats sont cohérents avec les températures régnant au sein des cheminées (A : 180°C, B : 100°C et C : 30°C). Les particules les plus fines sont retrouvées au niveau de la source d'émission la plus chaude. Pour les particules collectées sur l'étage PM_{1-10} , les distributions granulométriques sont centrées sur 1 μm . Par ailleurs, on constate que les particules ayant un diamètre inférieur à 100 nm (particules ultrafines) représentent une part non négligeable (en nombre) des émissions de l'industriel (Figure 83).

Remarque : L'échantillon issu de la cheminée d'aspiration d'ambiance de la halle de coulée (Cheminée C) pour l'étage de collection PM_{1-10} n'a pas été analysé par MEB-EDS. En effet, trop peu de particules sont présentes sur le support de collection pour que l'analyse puisse être considérée comme représentative.

I.2.2.b Composition chimique et état de mélange des particules collectées

L'abondance relative des grands types de particules identifiés pour chaque cheminée est présentée sur la Figure 83. Le nombre de particules analysées pour chaque échantillon est indiqué en haut de chaque histogramme.

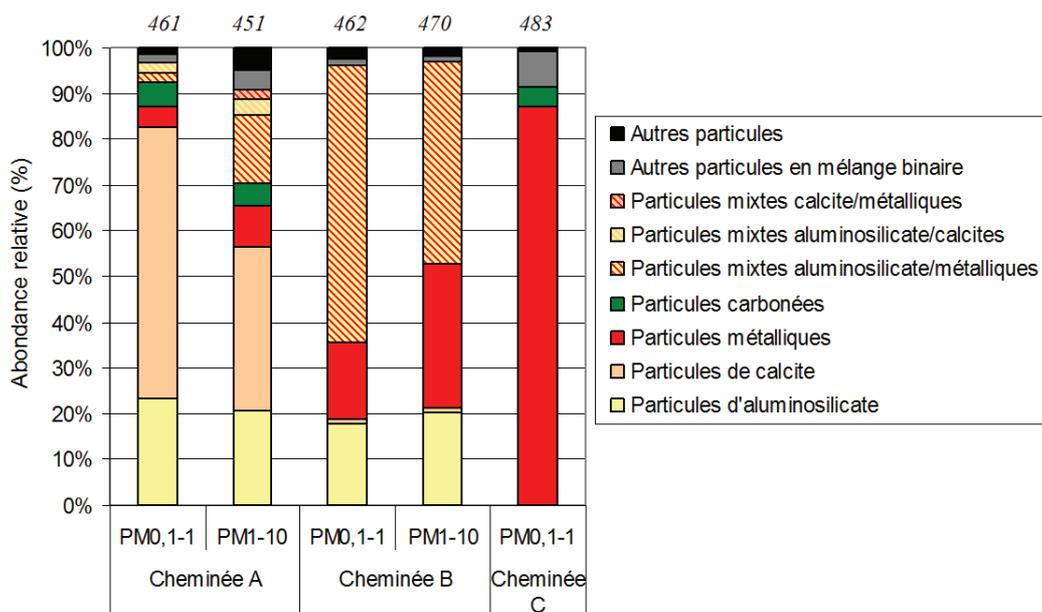


Figure 83: Abondance relative des grands types de particules classés en mélange externe (ex : particules d'aluminosilicate) ou en mélange interne binaire (ex : particules mixtes aluminosilicates/métalliques) pour chacune des trois cheminées principales de l'industriel, pour les classes de taille $PM_{0,1-1}$ et PM_{1-10}

Chapitre 4 : Caractérisation physico-chimique

La composition chimique ainsi que l'état de mélange des composés constituant les particules sont différents en fonction de l'étape du procédé industriel. Au sein de la cheminée B (dite « refroidissement » située au niveau de l'atelier d'agglomération), principal émissaire de VMF, les particules contenant des métaux (Mn et/ou Fe) se trouvent majoritairement sous la forme de mélange binaire interne avec des composés d'aluminosilicate ou sous la forme de mélange externe, quelle que soit la classe de taille considérée. Par ailleurs, les particules identifiées comme « aluminosilicates » contiennent également les éléments métalliques Mn et/ou Fe comme éléments minoritaires (<5% atomique) (Tableau 20). Ainsi, la notion de pureté pour ces particules est relative puisqu'elles contiennent bien souvent des éléments non attendus en faible concentration.

Types de particules	Classe de Taille	Composition chimique moyenne (% atomique)
Aluminosilicate	PM _{0,1-1}	C(1,0) O(57,0) Al(17,6) Si(16,8) K(1,8) Mn(2,1) Fe(1,3)
	PM ₁₋₁₀	C(1,7) O(55,7) Al(17,3) Si(16,4) K(2,5) Mn(1,7)
Métallique	PM _{0,1-1}	C(1,2) O(60,7) Al(3,2) Si(1,5) S(1,1) K(1,7) Mn(24,2) Fe(3,3)
	PM ₁₋₁₀	C(2,5) O(58,2) Mg(1,2) Al(3,3) Si(2,4) K(2,5) Mn(23,1) Fe(3,6)
Mixte aluminosilicate/métallique	PM _{0,1-1}	C(1,1) O(58,1) Al(9,3) Si(4,9) K(1,4) Mn(17,6) Fe(4,1)
	PM ₁₋₁₀	C(1,8) O(55,4) Mg(1,3) Al(9,5) Si(5,7) K(2,9) Mn(15,8) Fe(3,9)

Tableau 20 : Composition chimique élémentaire moyenne des particules contenant des métaux en mélange externe ou en mélange binaire interne avec des aluminosilicates, collectées au sein de la cheminée B. Les éléments représentant moins de 1% atomique de la particule ne sont pas reportés

La cheminée A (dite de « cuisson » située au niveau de l'atelier d'agglomération) émet les mêmes grands types de particules que la cheminée B en proportions différentes et émet également beaucoup de particules de calcite (abondance relative moyenne : 47%) et un peu de particules carbonées (5%). Les émissions issues de la cheminée C (aspiration d'ambiance, située au niveau de la halle de coulée) sont essentiellement des particules métalliques.

Par ailleurs, il faut également avoir à l'esprit que les particules analysées les plus fines (diamètre < 100 nm) sont très stables thermiquement puisque non dégradées sous vide et sous échauffement dû au faisceau électronique incident. Elles seront donc également très stables dans l'air ambiant et pourront constituer des noyaux de condensation pour les composés peu volatils dans l'atmosphère.

L'atelier d'agglomération du site industriel étudié constitue la principale source d'émission de particules dans l'atmosphère. Cette étape du procédé consiste en l'agglomération de matières premières constituées de minerais de manganèse, d'antracite et d'additifs de procédé tels que la castine (carbonate de calcium) à une température de 400°C environ. Le minerai de manganèse constituant la matière première est donc modifié au cours de cette étape, notamment en termes de taille et de structure. Toutefois sa composition chimique reste probablement similaire. En effet, sont retrouvées au sein du conduit de la cheminée A et B des particules d'oxydes de Mn et de Fe provenant du minerai, des particules d'aluminosilicates provenant de la gangue ou encore des particules de calcite issues de l'ajout de fondants au cours du procédé industriel. Un résultat non négligeable est également l'abondance relative importante de particules sous forme de mélange externe binaire : essentiellement des particules mixtes « aluminosilicates-métalliques » mais aussi des particules mixtes « calcite-métalliques » ou « aluminosilicates-calcite ». Enfin, l'étape de réduction de l'aggloméré de manganèse (la moins émissive) se produit dans un four électrochimique où le métal se trouve à l'état liquide (1400°C). Les particules ainsi collectées sont donc de composition chimique très différente, puisqu'il s'agit ici principalement de particules métalliques (>70%, Figure 83).

I.2.2.c Caractérisation des particules riches en métaux

Les particules classifiées comme « purement métalliques » sont celles qui contiennent plus de 5% atomique en éléments métalliques et moins de 10% atomique en éléments contenus dans les aluminosilicates (Al et/ou Si). Une analyse plus fine de ces particules issues des différentes cheminées est réalisée par Classification Hiérarchique Ascendante. Le Tableau 21 présente la composition élémentaire moyenne déterminée pour les différents « clusters » identifiés pour chaque échantillon. Les éléments ayant une concentration moyenne inférieure à 5% atomique ne sont pas reportés.

Chapitre 4 : Caractérisation physico-chimique

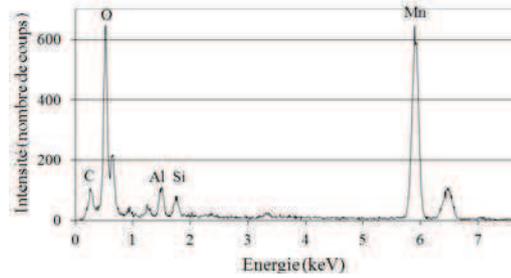
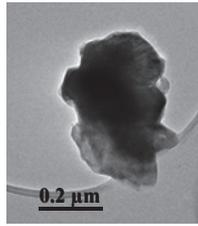
	<i>Nombre de particules</i>	<i>Cluster</i>	<i>Abondance relative (%)</i>	<i>Concentration élémentaire moyenne (% atomique)</i>
Cheminée A PM ₁₋₁₀	40	1	28	O(60) Fe(23)
		2	62	O(62) Mn(24)
		3	10	C(12) O(41) K(10) Mn (5) Fe(6)
Cheminée B PM _{0,1-1}	78	1	12	C(9) O(49) K(6) Mn(19)
		2	76	O(59) Mn(26)
		3	9	O(60) Mn(12) Fe(10)
		4	3	O(65) Fe(26)
Cheminée B PM ₁₋₁₀	147	1	89	O(62) Mn(26)
		2	6	C(6) O(52) S(10) K(10) Mn(10)
		3	5	O(61) Mn(5) Fe(25)
Cheminée C PM _{0,1-1}	421	1	75	O(63) Fe(25)
		2	8	C(8) N(5) O(60) Fe(20)
		3	4	O(55) Mn(29)
		4	6	O(59) S(8) Mn(10) Fe(6)
		5	7	O(66) S(7) Fe(16)

Tableau 21: Composition élémentaire moyenne des clusters obtenus par Analyse Hiérarchique Ascendante sur les données de MEB-EDS en mode automatisé pour les particules “pures” métalliques. L'échantillon collecté au sein de la cheminée A sur l'étage de collection PM_{0,1-1} contient trop peu de particules pures métalliques (<25) pour effectuer cette classification

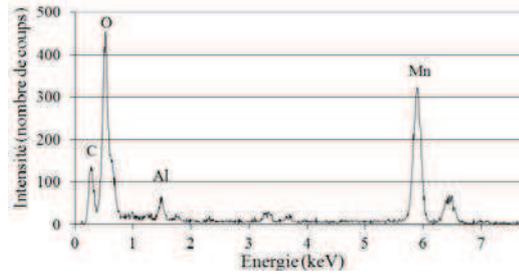
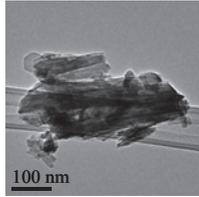
Les particules riches en métaux issues de la cheminée B (dite de « Refroidissement » située au niveau de l'atelier d'agglomération) sont constituées essentiellement d'oxydes de manganèse (76% dans la fraction la plus fine PM_{0,1-1} et 89% pour la fraction PM₁₋₁₀). Celles issues de la cheminée A (dite de « Cuisson » au niveau de l'atelier d'agglomération) sont également constituées d'oxydes de manganèse à 62% mais contiennent également une part importante d'oxydes de fer (28%). Enfin, les émissions de particules riches en métaux, issues de la cheminée C (aspiration d'ambiance de la halle de coulée), sont composées majoritairement d'oxydes de fer (75%).

Par ailleurs, les particules riches en manganèse sont composées de particules de formes hétérogènes mais de composition chimique homogène (oxydes de manganèse) (Figure 84).

A – Cheminée B : Refroidissement



B – Cheminée A : Cuisson



C – Cheminée C : Coulée

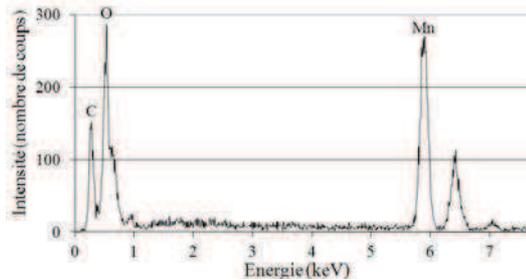
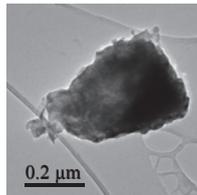
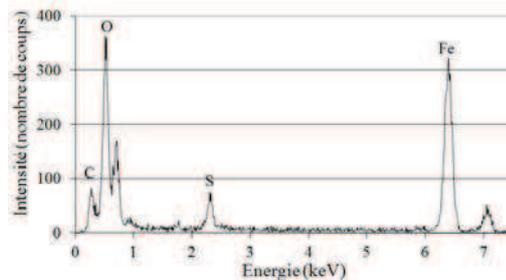
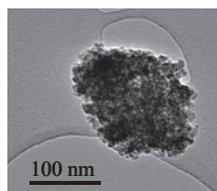


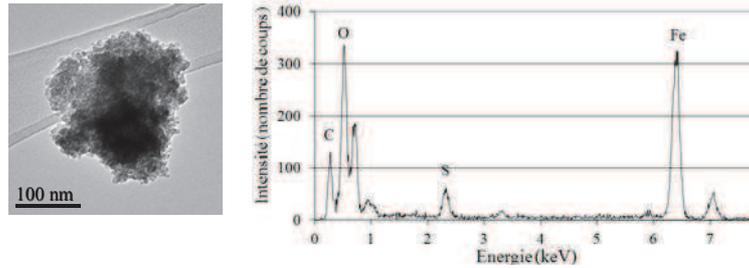
Figure 84 : Particules riches en Mn typiquement rencontrées dans les échantillons « source », observées par TEM et spectres EDS correspondants

Les particules riches en fer, essentiellement retrouvées dans la cheminée C, sont composées de petites sphérules de composition chimique homogène (oxydes de fer) (Figure 85 A, B) ou de paillettes agglomérées (Figure 85 C). Elles sont caractéristiques des particules métalliques générées par des procédés à haute température, tels que ceux employés dans la métallurgie (Machemer, 2004; Moreno et al., 2004).

A.



B.



C.

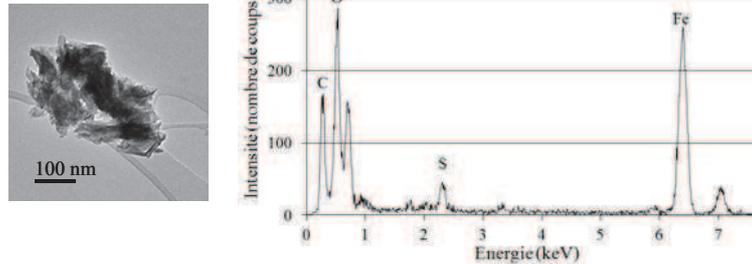


Figure 85 : Particules riches en Fe typiquement rencontrées dans la cheminée C, observées par TEM et spectres EDS correspondants

Cette différence de morphologie entre oxydes de fer et de manganèse peut s'expliquer d'une part, par la différence de températures de fusion des deux composés ($T^{\circ}_{\text{fusion}}$ (oxydes de manganèse) $\approx 1250^{\circ}$; $T^{\circ}_{\text{fusion}}$ (oxydes de fer) $\approx 1500^{\circ}\text{C}$). D'autre part, les particules riches en manganèse sont retrouvées essentiellement dans les cheminées CA et CB, tandis que les particules riches en fer sont majoritairement présentes dans la cheminée CC (après fusion du métal).

I.2.2.d Caractérisation chimique des particules contenant des métaux

Comme indiqué au §I.2.2.b de ce chapitre (Tableau 20), les particules contenant des éléments métalliques (majoritairement Mn et/ou Fe) sont classées suivant trois grandes catégories : les particules métalliques pures (contenant plus de 5% atomique de métaux), les particules mixtes aluminosilicates/métalliques (contenant plus de 5% atomique en métaux et plus de 10% atomique en Al et/ou Si) et les aluminosilicates (contenant les éléments métalliques en quantité minoritaire <5% atomique). Une analyse plus fine de l'ensemble de ces particules est réalisée en s'intéressant plus particulièrement à leur composition chimique élémentaire déterminée par MEB-EDS. Les diagrammes ternaires présentés sur la Figure 86 permettent d'appréhender la distribution des éléments métalliques Mn et Fe par rapport aux composés d'aluminosilicates au sein de ces particules.

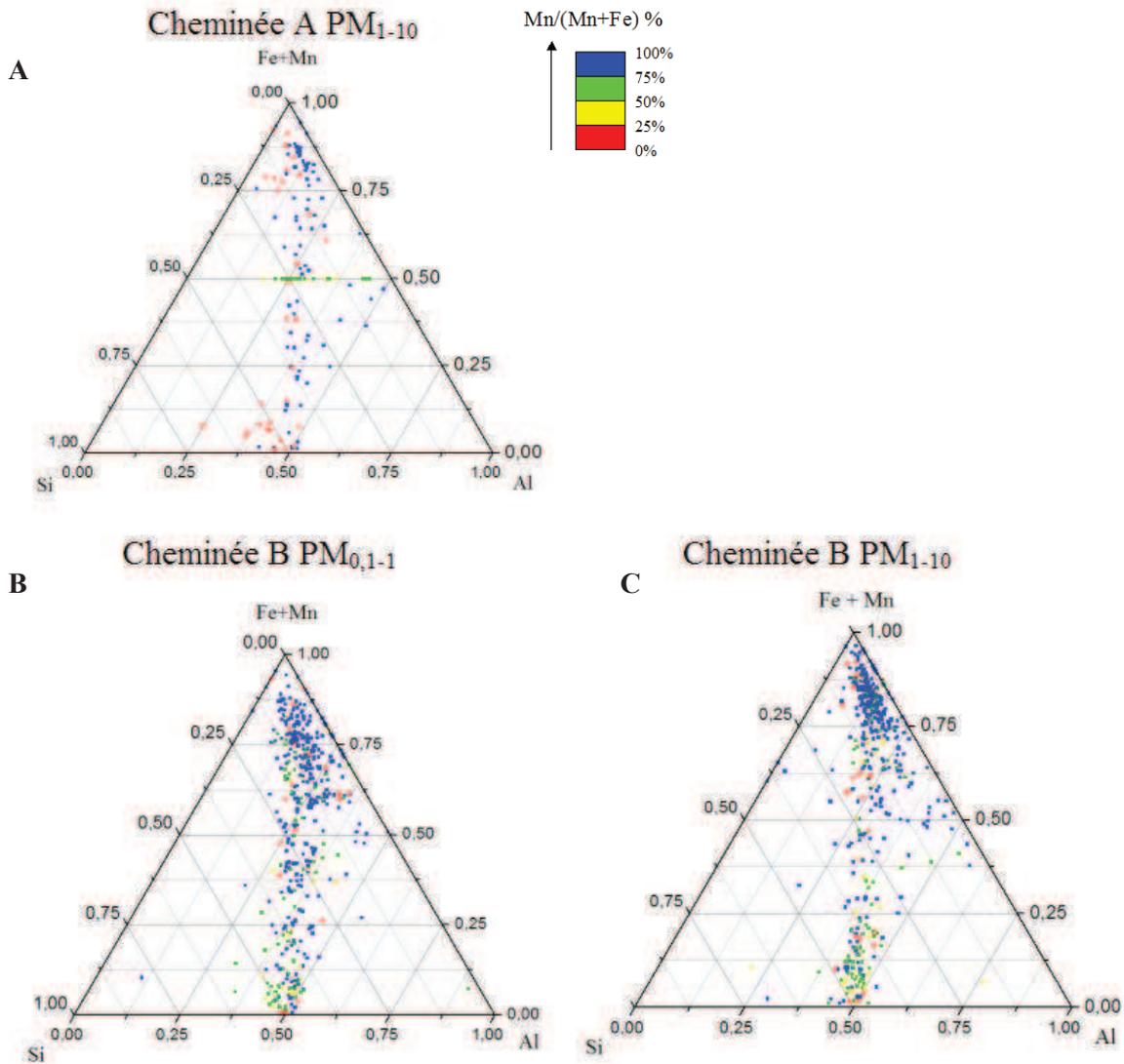


Figure 86 : Diagrammes ternaires Al-Si-(Fe+Mn) pour les particules contenant des métaux dans les échantillons source. A : 191 particules, B : 442 particules, C : 430 particules

Quelle que soit la gamme de taille considérée (PM_{0,1-1} ou PM₁₋₁₀) ou l'émissaire étudié (Cheminée A ou B), les particules contenant du Mn (majoritairement) et/ou du Fe sont distribuées le long d'un axe Si-Al avec un rapport de 1 environ. Cela signifie donc que les particules contenant les éléments métalliques Mn et/ou Fe sont toujours associées avec le même type d'aluminosilicate, de composition chimique bien définie (Al/Si = 1). La proportion de particules riches en fer (rapport Mn/(Mn+Fe) < 50%) est toutefois plus élevée que dans le cas des échantillons collectés sur les installations de dépoussiérage (Figure 81).

II. Caractérisation des particules émises en champ proche

Des prélèvements de particules atmosphériques ont été réalisés dans l'environnement immédiat des principaux émissaires (<2000 m), au sein même du panache émis lors de la campagne mai-juin 2010. Les caractéristiques de ces différents prélèvements ont été présentées dans un chapitre antérieur (Chapitre2 – §II.1).

Les objectifs sont donc de caractériser les propriétés physiques et chimiques des particules fines qui atteignent les limites périphériques du site industriel et de mettre en avant les évolutions physico-chimiques qui sont susceptibles de se produire rapidement (pour une échelle de temps de quelques minutes seulement) au sein même du panache d'émissions. En effet, ce sont ces particules qui atteignent ensuite les zones géographiques résidentielles situées à proximité du site industriel.

II.1 Caractérisation des masses d'air constituant le bruit de fond environnant

L'origine des masses d'air échantillonnées les 18 et 21 mai et le 17 juin 2010 est décrite par les rétro-trajectoires présentées sur la Figure 87.

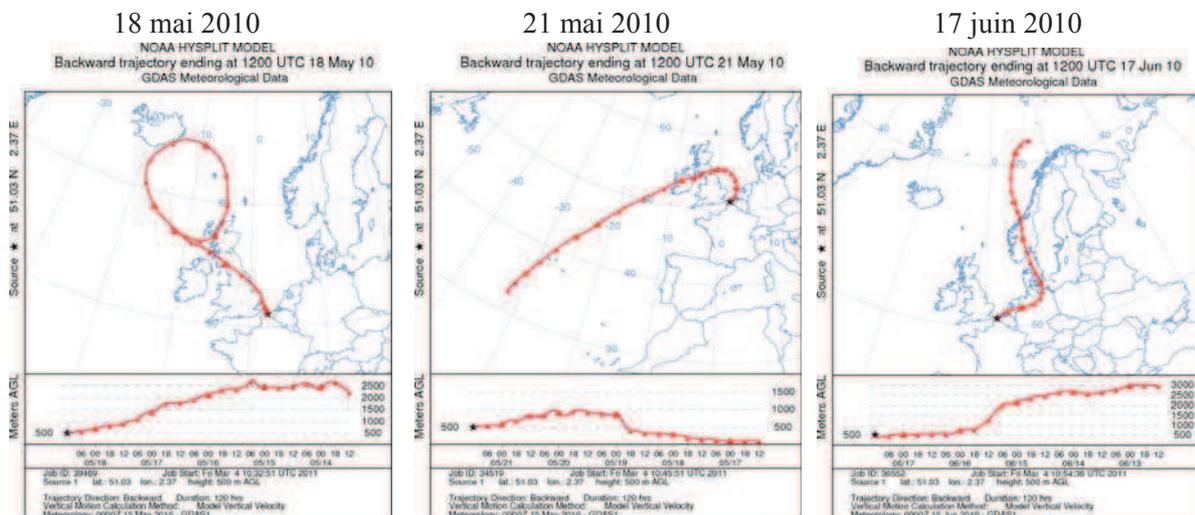


Figure 87 : Rétro-trajectoires de 120 heures des masses d'air arrivant sur les sites de mesures pour les 18 et 21 mai et le 17 juin 2010. Ces trajectoires ont été produites par le modèle HYSPLIT du NOAA (website : www.arl.noaa.gov/ready/)

Les masses d'air atteignant les sites mobiles de mesures au cours de la campagne de mai-juin 2010 sont essentiellement d'origine océanique avec un passage final au-dessus de la Grande-Bretagne pour les journées de prélèvements réalisées au mois de mai et par le nord de

l'Europe pour la journée de prélèvement réalisée en juin. Ces rétro-trajectoires supposent donc la présence de particules vieilles d'origine marine au sein de la matière particulaire collectées sur les sites de mesures et plus particulièrement pour celui situé en « amont » de la source industrielle.

La composition chimique et l'état de mélange des particules ont été déterminés par MEB-EDS en mode automatisé pour les échantillons collectés en amont du site industriel, en bordure immédiate du front de mer. L'abondance relative des grands types de particules identifiés pour chaque échantillon est présentée sur la Figure 88. Le nombre de particules analysées pour chaque échantillon est indiqué en haut de chaque histogramme.

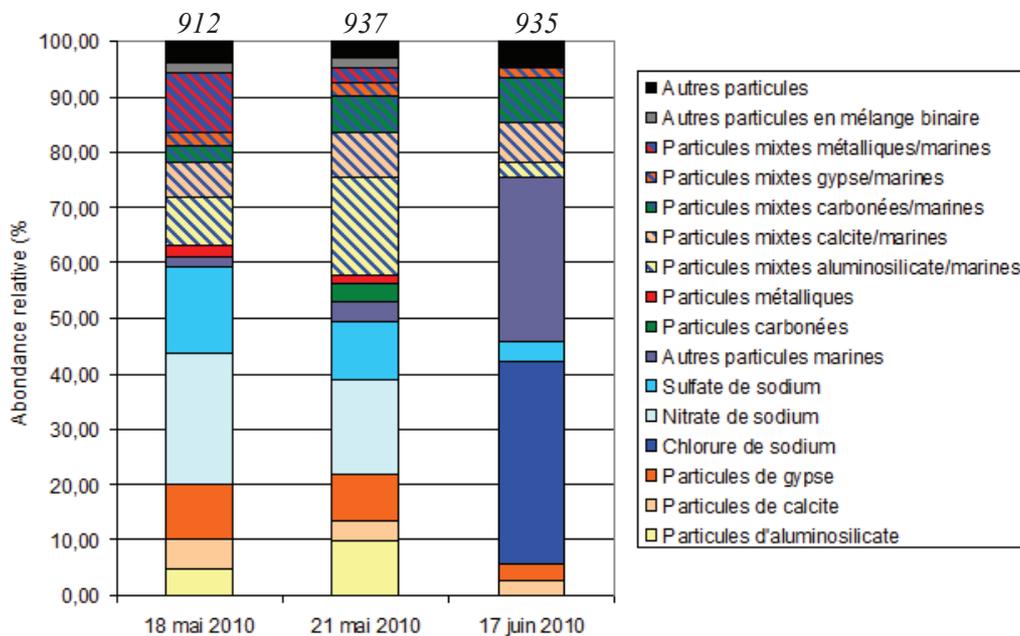


Figure 88 : Abondance relative des grands types de particules, déterminée par MEB-EDS en mode automatisé, pour les particules atmosphériques contenues dans la fraction PM_{1-10} collectées en amont du site industriel

De manière générale, quel que soit le jour de prélèvement, les particules collectées sont caractérisées par une forte composante marine.

L'aérosol correspondant au bruit de fond environnant pour les journées du 18 et 21 mai 2010 est donc constitué de particules pures de nitrate de sodium ($NaNO_3$: 17-24%), de sulfate de sodium (Na_2SO_4 : 10-16%), d'aluminosilicate (5-10%), de calcite (4-5%) et de gypse (8-10%). Les particules marines sont présentes au sein des échantillons sous la forme de mélange externe ou bien sous la forme de mélange interne avec des composés d'aluminosilicate, de calcite, carbonés ou métalliques. D'autres particules (métalliques ou carbonées) sont

également présentes mais en faible proportion (<10%). Ces résultats sont donc caractéristiques d'une atmosphère marine vieillie mélangée à des particules d'origines continentales, ce qui est en accord avec les rétro-trajectoires tracées. En effet, la présence de Na_2SO_4 et de NaNO_3 traduit le vieillissement des aérosols marins. Ces composés proviennent de particules de NaCl réagissant avec le SO_2 ou les NO_x issu d'émissions anthropiques ou le SO_2 provenant de l'oxydation marine du DMS [sulfure de diméthyle] (Ten Brink, 1998).

On retrouve plus ou moins les mêmes particules pour la journée du 17 juin 2010 : NaCl (38%), NaNO_3 (22%), Calcite et gypse (3% chacun). Les particules marines sont également présentes sous la forme de mélange binaire externe avec d'autres composés. Ces résultats correspondent à une masse d'air d'origine marine fraîchement émise contenant encore beaucoup de chlorure de sodium et qui n'a donc pas eu le temps de réagir.

La Figure 89 est une photographie représentative des observations réalisées sur ces échantillons contenant notamment des sels marins, des aluminosilicates, de la calcite, du gypse et des particules métalliques.

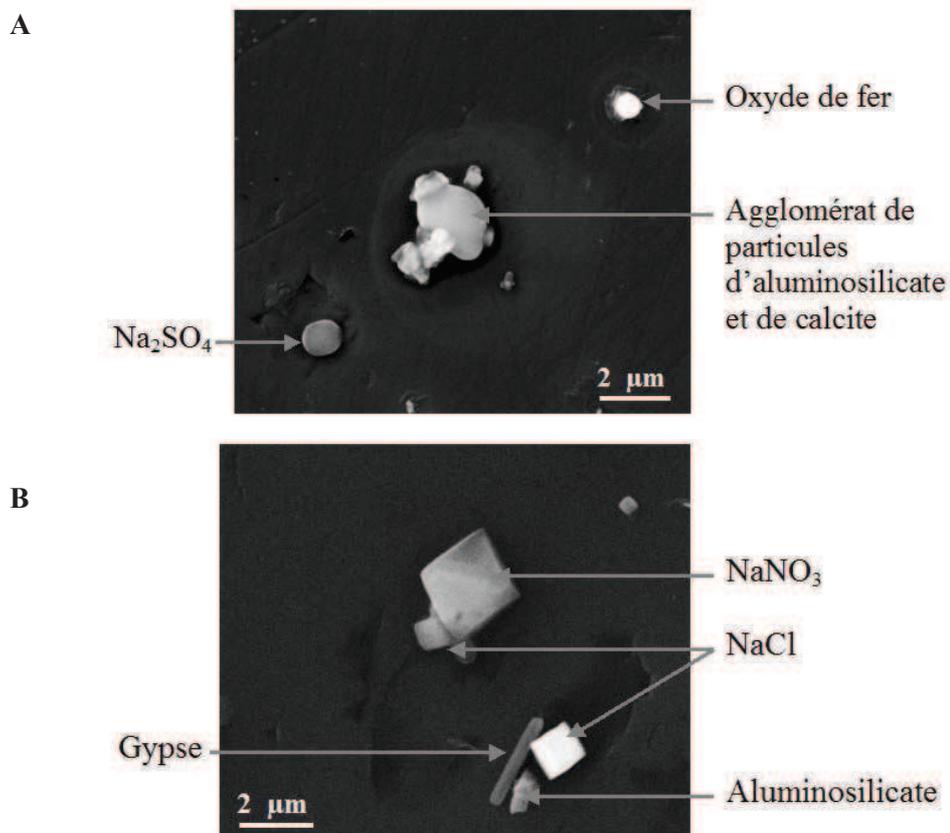


Figure 89 : Particules atmosphériques typiquement observées par MEB-EDS pour les échantillons collectés en amont du site industriel, en bordure immédiate du front de mer pour A- un échantillon collecté le 21 mai 2010 et B- un échantillon collecté le 17 juin 2010

La fraction la plus fine de ces échantillons ($PM_{0,1-1}$) n'a pas pu être exploitée par MEB-EDS en mode automatisé. En effet, ces derniers contiennent une grande proportion de particules de sels marins déshydratés dont le signal RX est difficilement détectable. La Figure 90 est une image typique obtenue pour ces échantillons. Les auréoles sombres de forme ronde, non détectables par le détecteur d'électrons rétrodiffusés pour le mode automatisé, correspondent à la forme de la particule lors de l'impaction. La particule blanche qui se trouve au centre de chaque auréole correspond à la particule de sel après déshydratation.

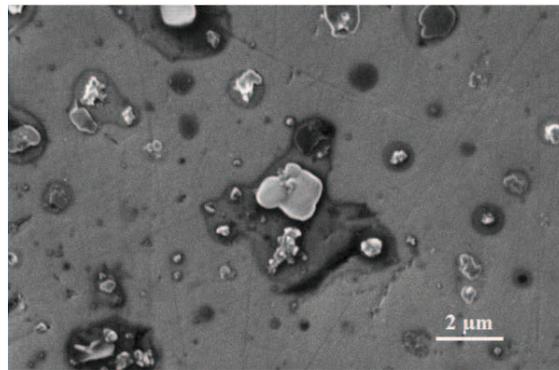


Figure 90 : Images MEB (détecteur d'électrons secondaires) de particules atmosphériques typiquement observées pour l'échantillon collecté en amont du site industriel le 17 juin 2010, sur l'étage de collection $PM_{0,1-1}$

En conclusion, compte tenu de la nature des particules présentes dans le bruit de fond, il est hautement probable que les émissions industrielles étudiées seront significativement différentes de celles correspondant au bruit de fond environnant, quel que soit le jour d'échantillonnage. Le suivi du panache industriel en fonction de la distance à l'émissaire est donc tout à fait envisageable.

II.2 Composition chimique du panache industriel

II.2.1 *Composition chimique globale*

L'étude de la fraction hydrosoluble de ces prélèvements était initialement envisagée. Les résultats ne sont cependant pas présentés dans le présent mémoire de thèse en raison d'une mauvaise reproductibilité liée au support de collection utilisé (membranes en polycarbonate). La composition moyenne élémentaire des poussières collectées, déterminée par ICP-MS, est reportée dans le Tableau 21. Seuls les éléments pour lesquels la concentration était supérieure à leur limite de détection sont reportés dans le tableau.

Chapitre 4 : Caractérisation physico-chimique

Les analyses des éléments réfractaires associés aux particules collectées en amont et en aval de la source industrielle indiquent un enrichissement significatif de la masse d'air en Mn, Al et Fe lors de son passage au-dessus du site industriel (Tableau 21).

PM _{0,1-1}	Amont			Aval 1 - 500m		Aval 2 - 1500m		
	18/05/2010	21/05/2010	17/06/2010	21/05/2010	17/06/2010	18/05/2010	21/05/2010	17/06/2010
Fe	94,7	<LD	<LD	625,8	136,2	138,7	188,9	89,5
Mn	5,2	<LD	<LD	2627,3	982,7	274,5	657,2	179,5
Al	<LD	<LD	<LD	891,9	316,6	<LD	<LD	<LD
Mn/Fe	0,1	-	-	4,2	7,2	2	3,5	2
Mn/Al	-	-	-	2,9	3	-	-	-

PM ₁₋₁₀	Amont			Aval 1 - 500m		Aval 2 - 1500m		
	18/05/2010	21/05/2010	17/06/2010	21/05/2010	17/06/2010	18/05/2010	21/05/2010	17/06/2010
Fe	102,9	<LD	<LD	391,2	810,3	193,6	142,6	91,6
Mn	6,7	9,8	<LD	1544,5	3114,9	287,9	497,2	325,5
Al	<LD	<LD	193	441,5	738,9	<LD	217,2	277,5
Mn/Fe	0,1	-	-	3,9	3,8	1,5	3,5	3,6
Mn/Al	-	-	-	3,5	4,2	-	2,3	1,2

Tableau 22 : Concentrations en éléments majeurs (Mn, Fe et Al) en ng/m³ dans la matière particulaire collectée en amont et en aval de la source industrielle pour les étages de collection PM_{0,1-1} et PM₁₋₁₀

En effet, à 500m de la source industrielle (point de mesures « Aval 1 »), on constate un enrichissement considérable de la concentration en Mn (x1000-3000 par rapport au point de mesures réalisé en amont), en Al (x300-900) et un enrichissement plus modéré en Fe (x4-6). De plus, les teneurs en métaux déterminées au sein du panache d'émissions industrielles sont en accord avec celles déterminées à la source. En effet, l'abondance relative du manganèse par rapport aux autres éléments métalliques (Mn/Fe et Mn/Al) est du même ordre de grandeur que celles déterminées au sein de la matière particulaire collectée dans le conduit de la cheminée B de l'industriel VMF (Figure 82).

Au cours du transport atmosphérique (point de mesures « aval 2 » à 1500m de la source), un enrichissement important en Mn (x200-600 par rapport aux concentrations déterminées en amont du site industriel) et en Al (x200) est toujours constaté. Ces résultats confirment donc encore une fois que le Mn peut être utilisé comme traceur de la source industrielle de façon fiable et permet ainsi de suivre la dispersion du panache de fumées industrielles en champ proche des principaux émissaires.

II.2.2 Composition chimique à l'échelle de la particule

II.2.2.a Distribution granulométrique déterminée par MEB-EDS

L'analyse en mode automatique d'environ 1000 particules a été réalisée pour chaque échantillon collecté. La distribution en taille des particules analysées, déterminée par MEB-EDS, est reportée sur la Figure 91.

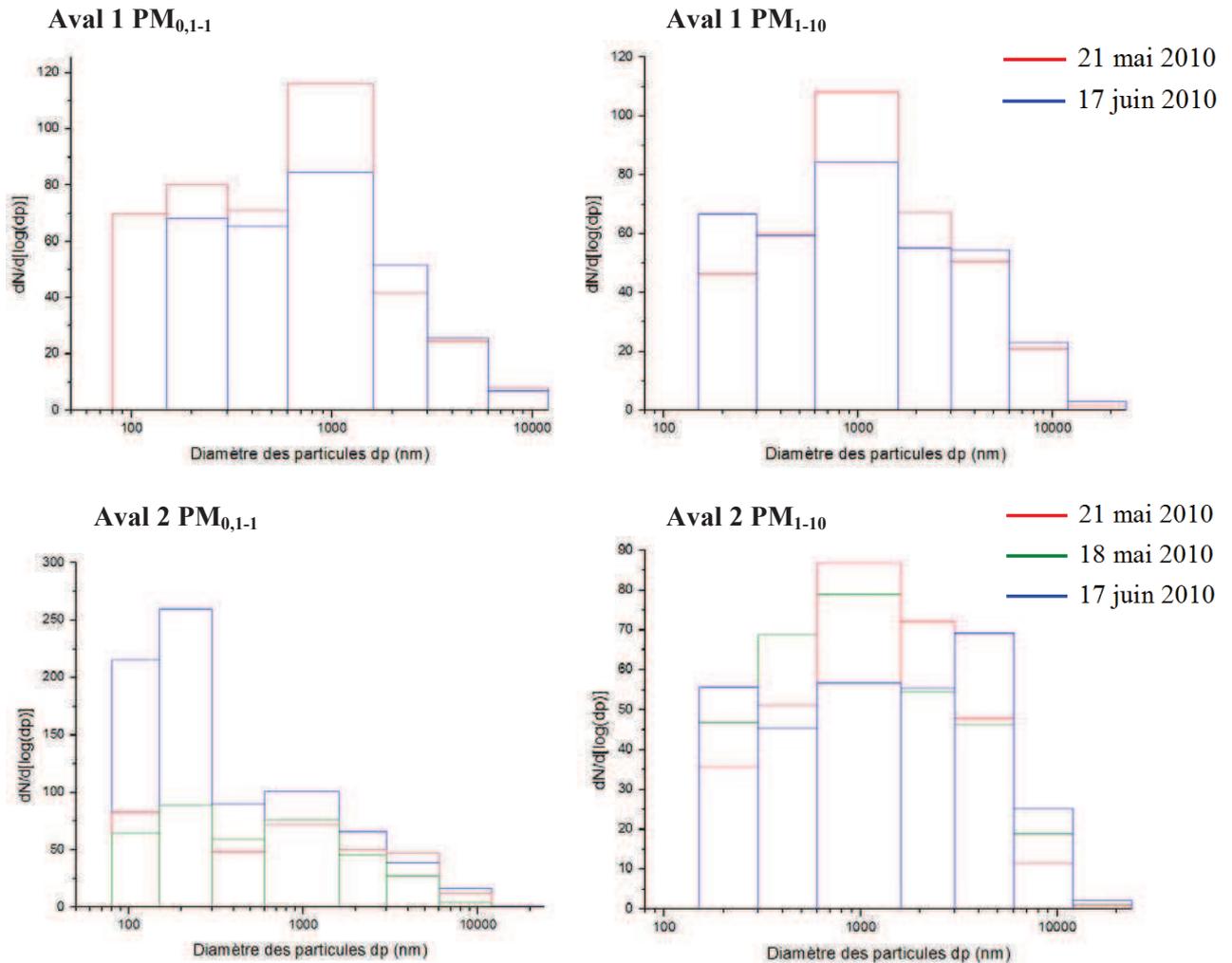


Figure 91 : Distribution granulométrique relative obtenue par MEB-EDS (unité arbitraire) pour les particules collectées les 18 et 21 mai et le 17 juin 2010 au sein du panache de fumées de VMF à 500m (Aval1) et 1500m (Aval2) des principaux émissaires pour les classes de taille $PM_{0,1-1}$ et PM_{1-10}

La distribution granulométrique des particules analysées est relativement la même quelque soit le jour de prélèvement. Celle-ci est centrée sur $1\mu m$ pour l'étage de collection PM_{1-10} et ne présente pas de mode principal pour l'étage de collection $PM_{0,1-1}$. Ce dernier étage contient néanmoins beaucoup plus de particules fines comprises entre 80nm et 500nm.

Contrairement à la distribution granulométrique déterminée *In Situ*, au sein même des conduits de cheminées (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**), les particules les plus fines analysées dans l'environnement sont de l'ordre de 80nm de diamètre. Cela signifie donc que les nanoparticules de 30-50nm initialement émises ont déjà grossi de quelques dizaines de nanomètres par des phénomènes de condensation ou plus probablement de coagulation. Cette croissance des particules s'est produite dans les toutes premières minutes de leur émission.

Par ailleurs, cette constatation confirme aussi l'hypothèse émise sur la distribution granulométrique des particules déterminée par le SMPS (Chapitre 3) : les nanoparticules de 10-30 nm de diamètre sont effectivement des particules volatiles, qui ne sont pas détectés par MEB-EDS.

II.2.2.b Composition chimique et état de mélange des particules collectées

La composition chimique et l'état de mélange des particules ont été déterminés par MEB-EDS en mode automatisé pour les échantillons collectés au sein du panache de fumées de l'industriel VMF à distance croissante de la source d'émission. L'abondance relative des grands types de particules identifiés pour chaque jour de prélèvement est présentée sur la Figure 92. Le nombre de particules analysées pour chaque échantillon est indiqué en haut de chaque histogramme.

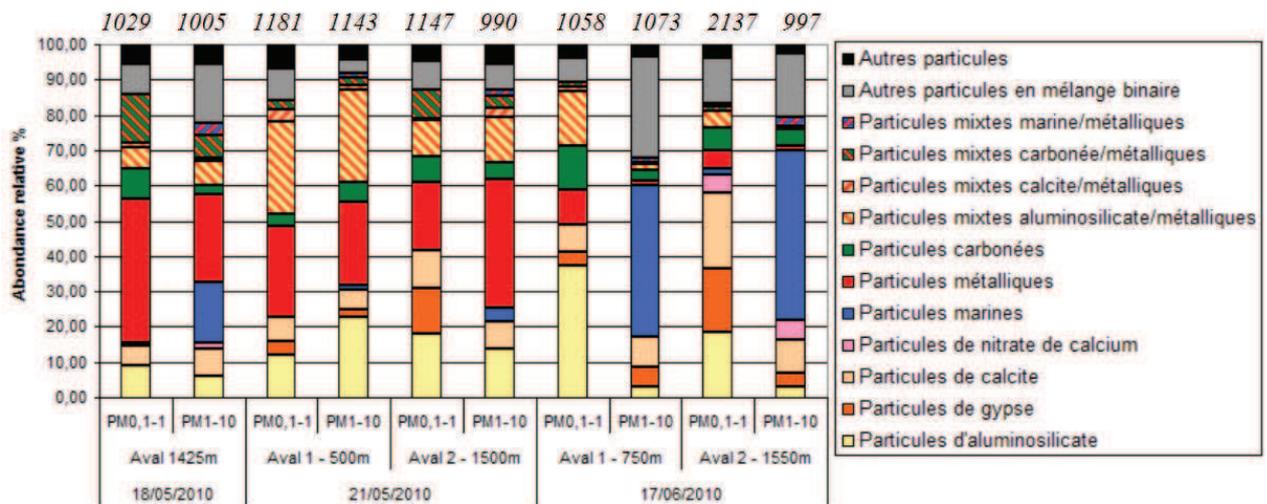


Figure 92 : Abondance relative des grands types de particules, déterminée par MEB-EDS en mode automatisé pour chaque échantillon (18 et 21 mai et 17 juin 2010) collecté en aval de la source industrielle pour les fractions récoltées les plus fines PM_{0,1-1} et PM₁₋₁₀

Chapitre 4 : Caractérisation physico-chimique

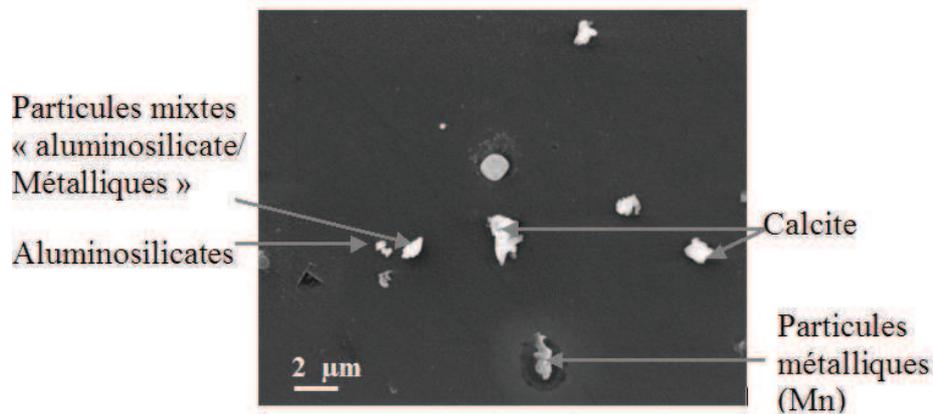
La fraction « autres particules en mélange binaire » est constituée de particules en mélanges binaires internes avec des composés marins et d'autres composés (excepté les composés métalliques).

Tout d'abord, nous pouvons constater que la fraction de particules marines est faible alors qu'elles étaient prédominantes en amont du site industriel (Figure 88). Cela valide donc le fait que les parcelles d'air échantillonnées n'ont plus rien de commun avec le bruit de fond marin. Les particules collectées en aval du site industriel, au sein même du panache d'émission, sont donc composées essentiellement de particules sous la forme de mélange externe avec une abondance relative importante en particules métalliques (10-40%), en aluminosilicates (9-37%) et en calcite (5-10%). Des particules carbonées (3-12%), du gypse (0-18%) et une fraction faible de particules marines (0-4%) sont également observées. Les particules marines et celles de gypse ont déjà été identifiées pour les prélèvements réalisées en amont du site industriel (§ II.1 du chapitre 4) et ne sont donc pas produites par la source.

Les particules sous la forme de mélange binaire interne, avec des composés métalliques notamment, représentent également une part importante des particules collectées en aval de l'industriel (27-42%). Seules les fractions PM_{1-10} collectées le 17 juin 2010 à 750m et 1550m de la source sont composées essentiellement de particules d'origine marine, ce qui suggère que le site industriel émet avant tout des particules submicroniques.

La Figure 93 présente deux photographies représentatives des observations réalisées sur les échantillons collectés en mai et contenant notamment des particules métalliques, des aluminosilicates, des particules mixtes « aluminosilicate-métallique » et de la calcite.

A - 18 mai 2010 – Aval 1 – PM₁₋₁₀



B - 21 mai 2010 – Aval 2 – PM_{0,1-1}

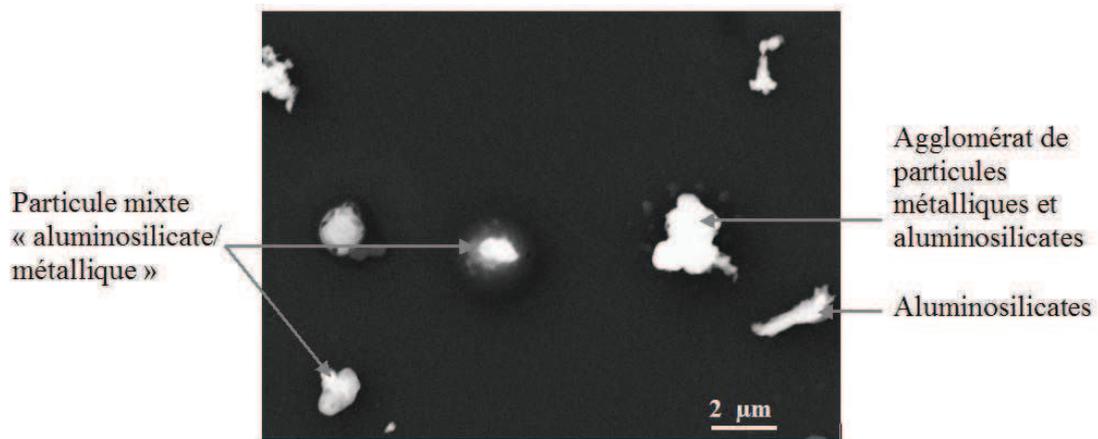


Figure 93 : Particules atmosphériques typiquement observées par MEB-EDS pour les échantillons collectés en aval du site industriel pour A- un échantillon collecté le 18 mai 2010 à 500 m de la source pour l'étage de collection PM₁₋₁₀ et B - un échantillon collecté le 21 mai 2010 à 1550 m de la source pour l'étage de collection PM_{0,1-1}

La composition chimique déterminée par MEB-EDS pour chaque échantillon est relativement constante sur toute la gamme de taille considérée (Figure 94). Le nombre de particules analysées pour chaque classe de taille est indiqué en haut en italique.

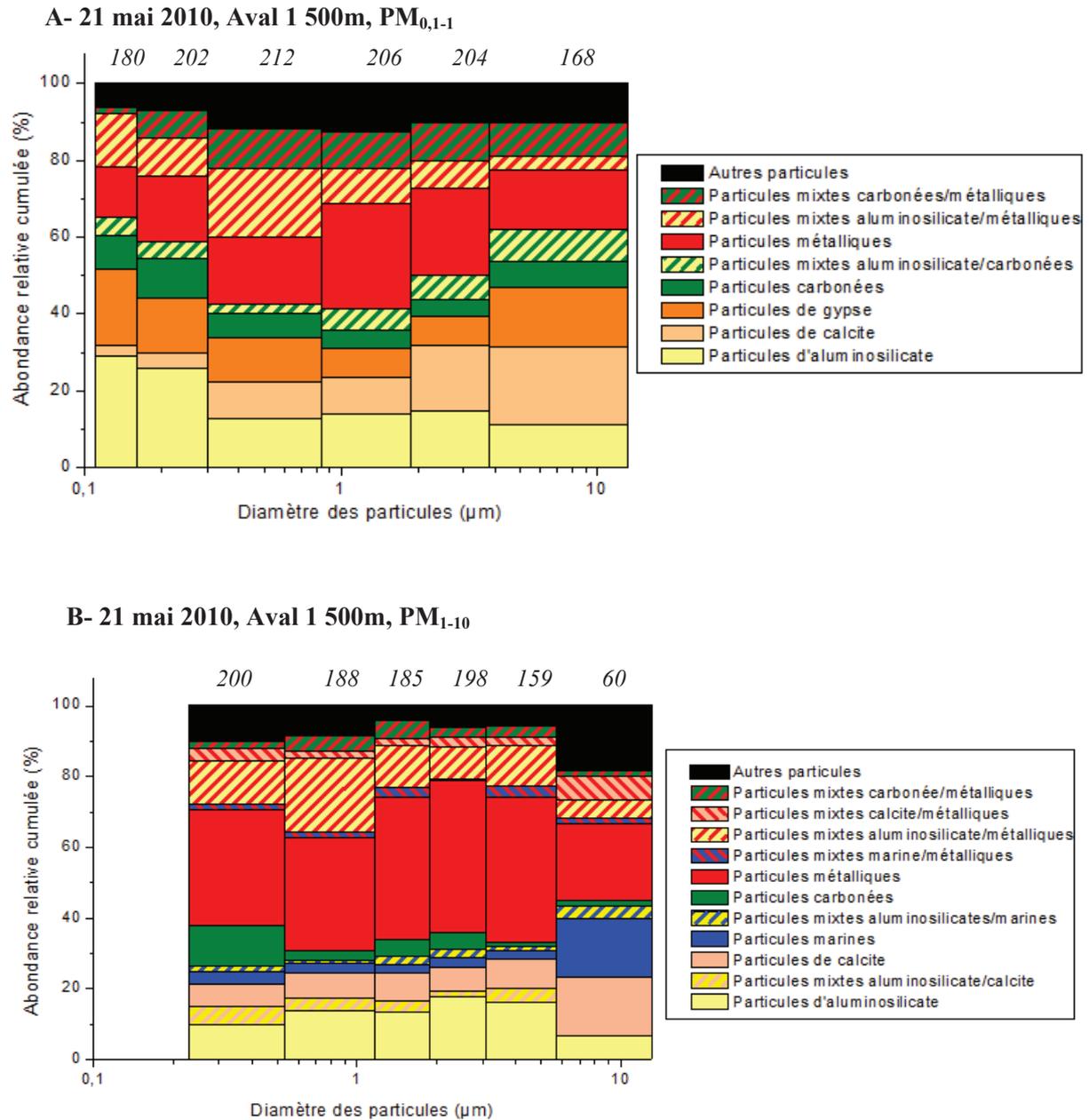


Figure 94 : Abondance relative des grands types de particules, déterminée par MEB-EDS en mode automatisé, en fonction de la taille des particules analysées : Echantillon collecté le 21 mai 2010 à 1500m de la source d'émission pour A – les particules collectées sur l'étage PM_{0,1-1} et B - les particules collectées sur l'étage PM₁₋₁₀

Par ailleurs, les observations faites par microscopie électronique en transmission de ces échantillons révèlent aussi la présence de nombreuses particules de suies. Le contraste des particules carbonées observées par MEB-EDS est faible et cette catégorie de particules est souvent sous-estimée en termes d'abondance relative.

Ces particules de suies pouvant atteindre quelques centaines de nanomètres, consistent en l'agglomération de petites sphérules de carbone hautement organisée (graphitisation), caractéristiques des particules émises à haute température (Figure 95).

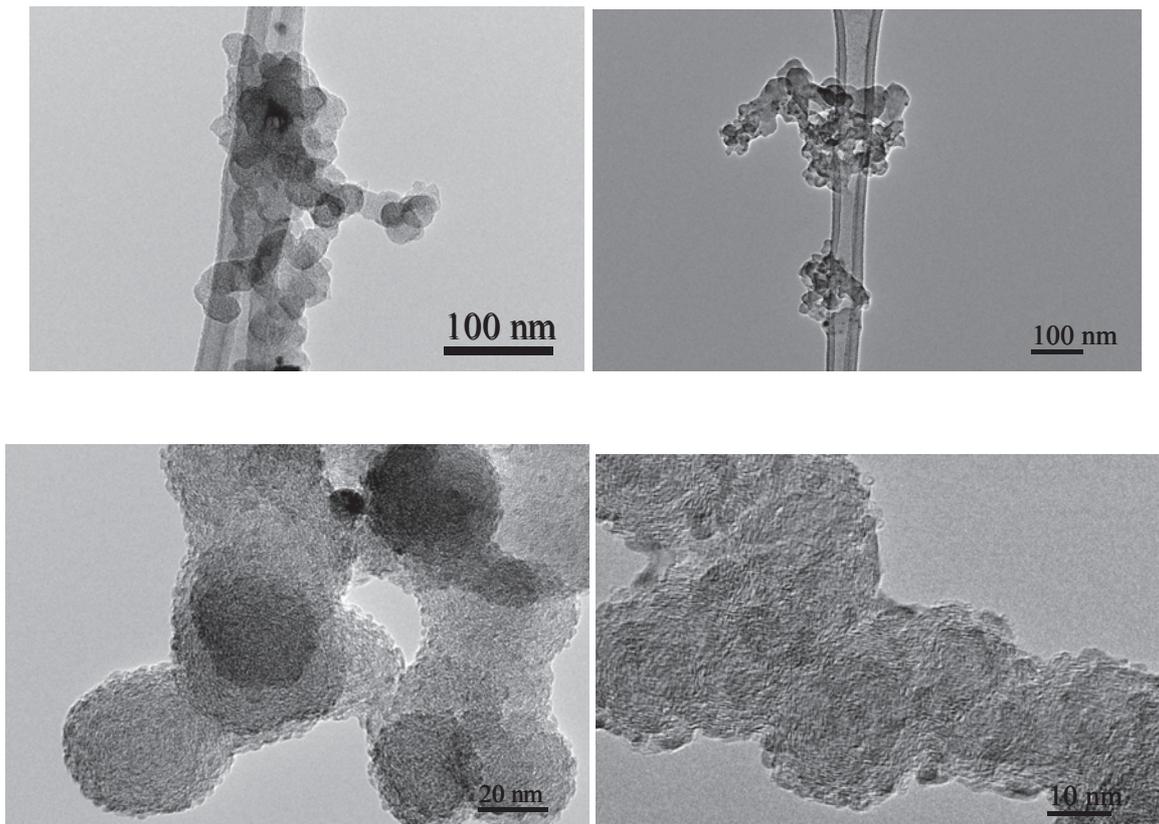


Figure 95 : Particules de suies observées par HR-TEM (échantillon collecté le 17 juin 2010 à 1500m des principaux émissaires)

Pour conclure, les mêmes types de particules que ceux identifiés à la source sont retrouvés dans l'environnement proche de l'industriel de manière générale. En effet, les particules classifiées comme « pures métalliques », « mixtes aluminosilicate/métalliques » et « aluminosilicates » sont toujours présentes lorsque le panache atteint les limites du site industriel à 1500m des principaux émissaires. L'abondance relative de ces types de particules est néanmoins différente de celle déterminée au sein des conduits de cheminées. On peut plus particulièrement noter l'émergence de nouveaux types de particules, comme les particules mixtes « carbonées/métalliques ». L'association des composés carbonés avec des particules métalliques résulte probablement de l'adsorption de composés organiques volatils (COV) ou de suies à la surface des particules métalliques (Goss and Eisenreich, 1997). Il est particulièrement remarquable que ces phénomènes d'adsorption soient ici observés seulement quelques minutes après l'émission de ces particules ce qui, à notre connaissance, n'a encore jamais été décrit par ailleurs.

II.2.2.c Caractérisation des particules riches en métaux

L'enrichissement en Mn et en Fe retrouvé dans les masses d'air après survol du site industriel est en accord avec la composition chimique des particules déterminées par MEB-EDS. En effet, 20 à 40% des particules analysées par échantillon ont été identifiées comme étant des particules purement métalliques.

A la source, pour un temps de résidence atmosphérique considéré comme nul, ces particules considérées comme purement métalliques étaient constituées essentiellement d'oxydes de manganèse ou d'oxydes de fer. Une analyse plus fine de cette même catégorie de particules, collectées à quelques centaines de mètres des émissaires, est réalisée par Classification Hiérarchique Ascendante. Le Tableau 23 présente la composition élémentaire moyenne déterminée pour les différents « clusters » identifiés pour chaque échantillon. Les éléments ayant une concentration moyenne inférieure à 5% ne sont pas reportés.

Aval 1 : 500m

	Nombre de particules	Cluster	Abondance relative (%)	Concentration élémentaire moyenne (% atomique)
21/05/2010 PM _{0,1-1}	305	1	28	O(60) Mn(24)
		2	14	O(62) Fe(21)
		3	45	C(9) O(60) Mn(14)
		4	13	C(12) O(54) Mn(5) Fe(14)
21/05/2010 PM ₁₋₁₀	272	1	42	O(62) Mn(25)
		2	10	O(60) Fe(23)
		3	29	C(10) O(56) Mn (20)
		4	19	C(10) O(59) Mn(8) K(6)
17/06/2010 PM _{0,1-1}	90	1	16	O(67) S(10) Mn(10)
		2	33	O(64) S(5) Fe(15)
		3	22	C(13) O(61) S(7) Mn(7)
		4	29	C(5) O(62) S(5) Mn(19)

Aval 2 : 1500m

	Nombre de particules	Cluster	Abondance relative (%)	Concentration élémentaire moyenne (% atomique)
18/05/2010 PM _{0,1-1}	418	1	25	C(8) O(56) Mn(23)
		2	25	C(10) O(54) Fe(19)
		3	24	C(5) O(52) Fe(32)
		4	26	C(7) N(5) O(57) S(13) Mn(8)

18/05/2010 PM ₁₋₁₀	240	1	27	O(59) Mn(27)
		2	12	O(56) Fe(34)
		3	26	C(9) O(56) Fe(19)
		4	35	C(13) O(57) Mn(13) Fe(5)

21/05/2010 PM _{0,1-1}	217	1	45	C(12) O(55) Fe(20)
		2	39	C(11) O(57) S(8) Mn(11)
		3	16	C(6) O(56) Mn(25) Fe(5)

21/05/2010 PM ₁₋₁₀	362	1	45	O(59) Mn(20)
		2	10	O(59) Fe(25)
		3	19	C(12) O(54) Mn(19)
		4	26	C(7) O(59) S(5) K(9) Mn(10)

17/06/2010 PM _{0,1-1}	106	1	15	O(62) Fe(25)
		2	25	C(7) O(60) Fe(9)
		3	60	C(8) O(61) S(5) Mn(13)

Tableau 23 : Composition élémentaire moyenne des clusters obtenus par Analyse Hiérarchique Ascendante sur les données de MEB-EDS en mode automatisé pour les particules de type métallique

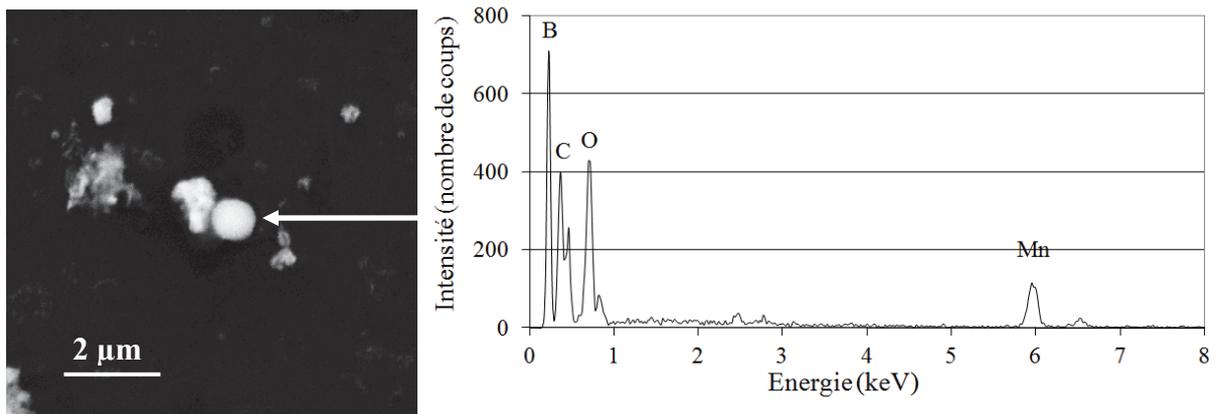
Les particules métalliques retrouvées dans l'environnement proche de l'industriel contiennent bien entendu du Mn et du Fe, caractéristiques de la source d'émission. On retrouve les oxydes de manganèse et de fer, initialement identifiés à la source. Cependant, ces composés métalliques sont souvent associés à d'autres éléments tels que le carbone (bleu) et le soufre (rouge). Cette association évoquée dans le paragraphe précédent, n'avait pas été mise en évidence pour les particules riches en Mn collectées au sein des cheminées.

La présence de carbone associée aux particules métalliques résulte probablement de l'adsorption de COV ou de suies à la surface de celles-ci au cours de leur transport atmosphérique. De même la présence de soufre traduit la formation de particules de sulfates

de manganèse et de sulfates de fer dans l'environnement. Celle-ci est vraisemblablement liée à la condensation d'acide sulfurique H_2SO_4 (provenant a priori du SO_2 émis par la source) à la surface des particules métalliques. En effet, étant donné le temps de résidence très court de ces particules dans l'atmosphère, la formation de sulfates métalliques ne peut pas résulter de l'oxydation du SO_2 émis, à la surface des particules métalliques (Kerminen et al., 2000).

Les observations morphologiques réalisées par MEB-EDS indiquent que ces particules s'apparentent à des sphérules (Figure 96). Ceci laisse supposer que le carbone ou le soufre s'est réparti de façon homogène à la surface des particules métalliques. Les composés volatils ou semi-volatils émis par la source viennent donc s'adsorber à la surface des particules métalliques et forment ainsi un enrobage uniforme (Adachi and Buseck, 2008).

A - 21 mai 2010 – Aval 1 500 m – $PM_{0,1-1}$



B - 21 mai 2010 – Aval 2 1500 m – $PM_{0,1-1}$

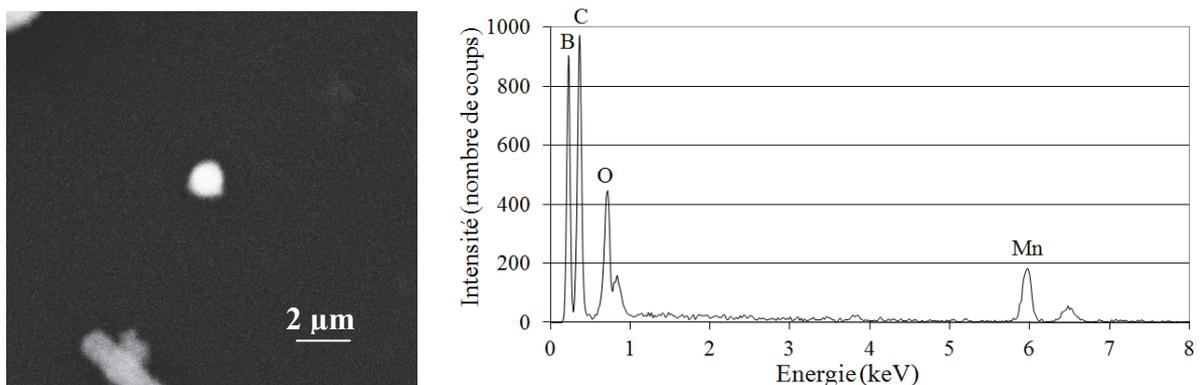


Figure 96 : Particules métalliques typiquement rencontrées dans les échantillons observés par MEB-EDS et spectres EDS correspondants : Echantillon collecté le 21 mai 2010 pour l'étage de collection $PM_{0,1-1}$ à 500m (A) et 1500m (B)

Les observations morphologiques réalisées par TEM indiquent également que ces particules peuvent aussi être constituées de particules métalliques sur lesquelles des suies sont venues s'adsorber.

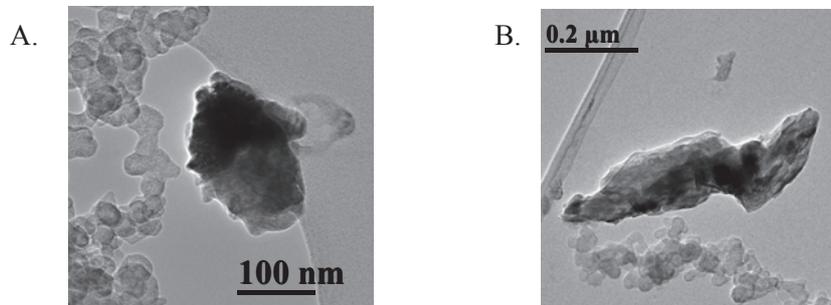


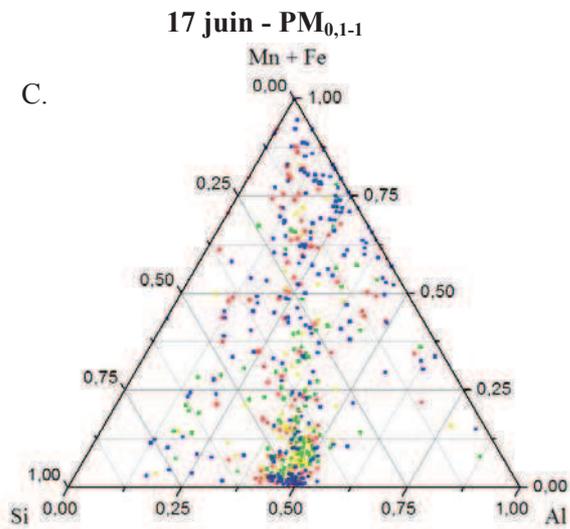
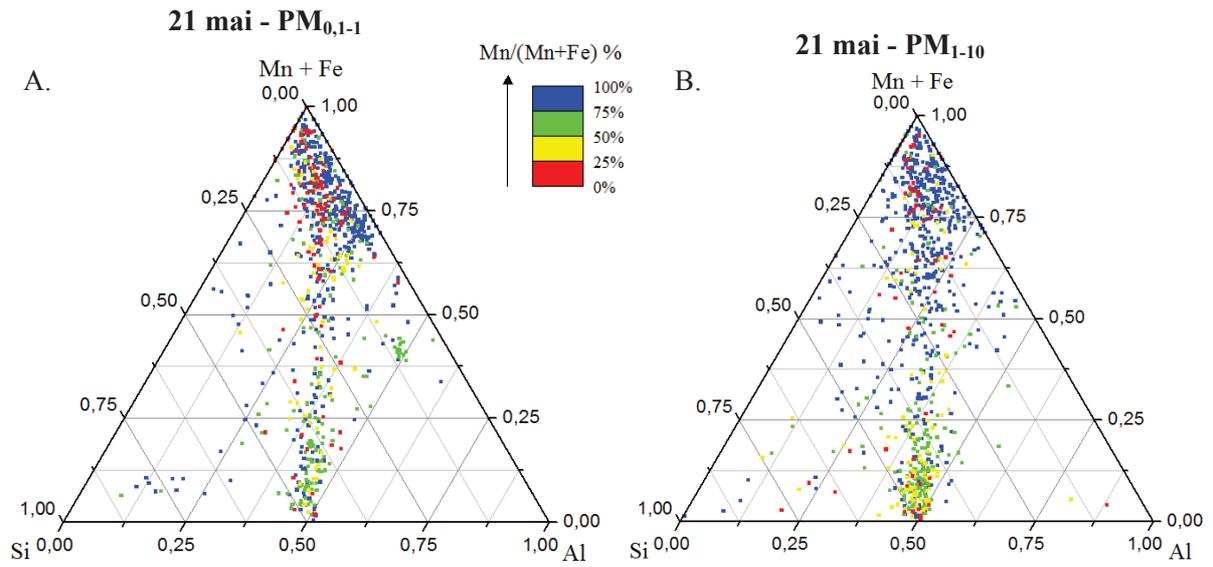
Figure 97 : Particules métalliques typiquement rencontrées dans les échantillons, observées par TEM : Echantillon collecté le 17 juin 2010 pour l'étage de collection $PM_{0,1}$ à 750m (A) et à 1550m (B)

Les particules métalliques émises par la source industrielle évoluent donc très rapidement, au cours des toutes premières minutes qui suivent leur émission. Le milieu chaud et riche en polluants que constitue le panache de fumées industrielles est donc un milieu propice aux évolutions physico-chimiques de ces particules.

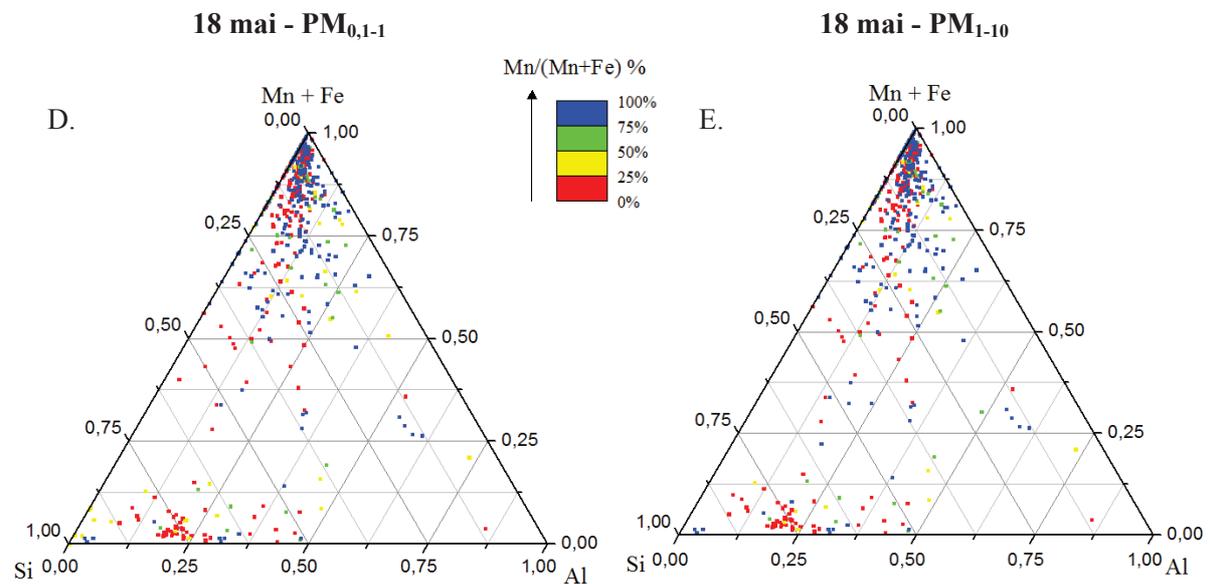
II.2.2.d Caractérisation chimique des particules contenant des métaux

De la même façon que pour les particules caractérisées à la source, au sein même des conduits de cheminées, les particules contenant les éléments métalliques Mn et Fe sont les particules identifiées comme « pures métalliques », « mixtes aluminosilicate-métalliques » et « aluminosilicates ». Une analyse plus fine de ces particules est réalisée en s'intéressant plus particulièrement à leur composition chimique déterminée par MEB-EDS en mode automatisé. Les diagrammes ternaires présentés sur la Figure 98 permettent d'appréhender la distribution des métaux par rapport aux composés d'aluminosilicates pour chaque échantillon.

Aval 1 : 500m



Aval 2 : 1500m



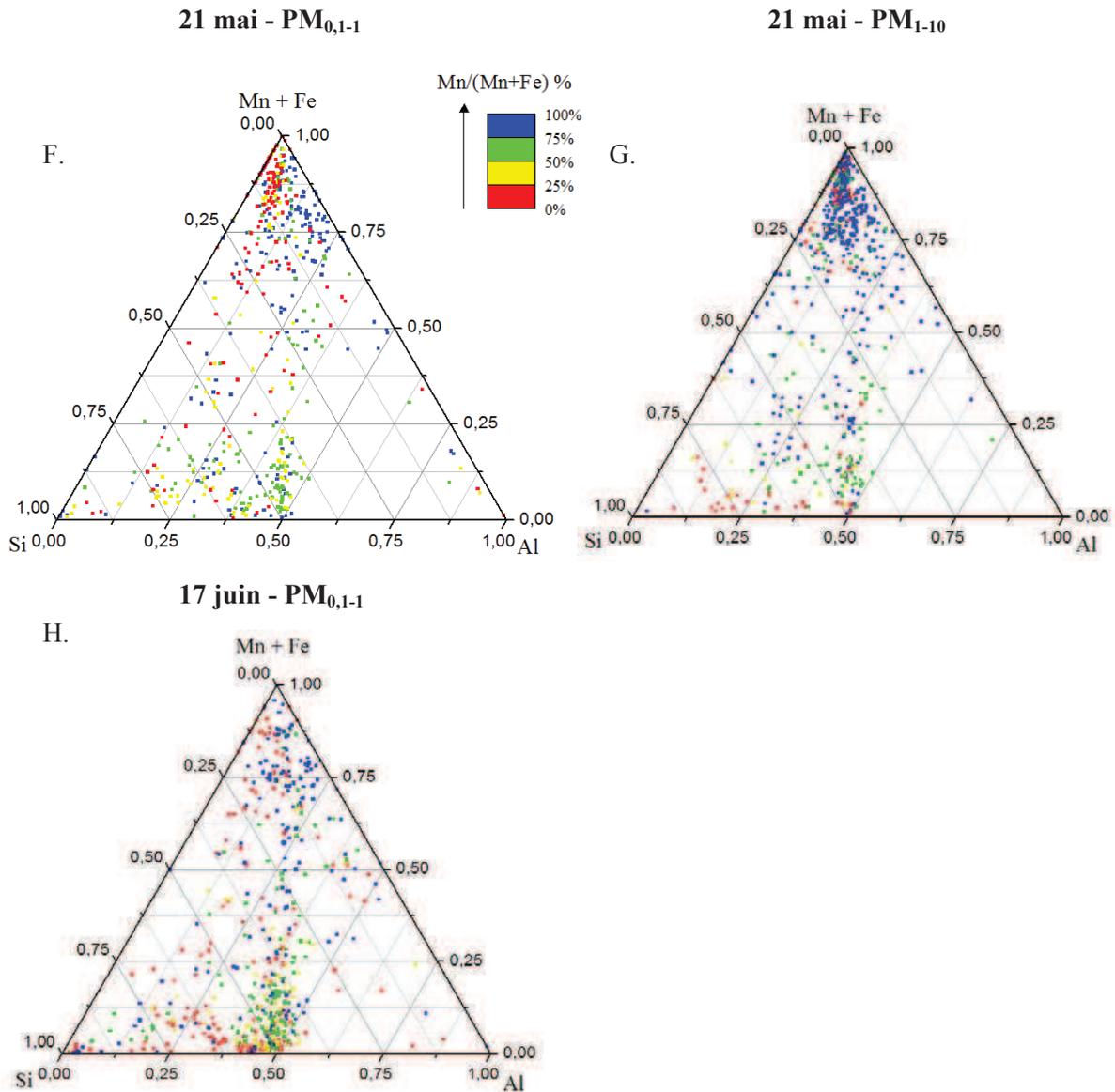


Figure 98 : Diagrammes ternaires Al-Si-(Fe+Mn) pour les particules contenant des métaux dans les échantillons collectés dans l'environnement local. Nombre de particules A. 754, B. 810, C. 505, D. 550, E. 553, F. 545, G. 612, H. 548

Les particules contenant des métaux sont donc associées avec des éléments caractéristiques des aluminosilicates, en proportions variables. A la source, le Mn et le Fe contenus dans ces particules étaient distribués le long d'un axe Al/Si = 1, quelle que soit la gamme de taille considérée (PM_{0,1-1} ou PM₁₋₁₀). Des particules ayant cette même caractéristique sont identifiées pour chaque échantillon collecté dans l'environnement local, en proportion plus faible. Par ailleurs, lorsqu'on s'éloigne de la source d'émission (point de mesures Aval 2 – 1500m), on voit apparaître de nouvelles particules enrichies en Si avec une prépondérance pour le Fe par rapport au Mn. Ces particules, non identifiées au sein des principaux

Chapitre 4 : Caractérisation physico-chimique

émissaires, sont donc probablement formées par agglomération de particules métalliques émises par la source, mais aussi pré-existantes dans l'atmosphère (diminution du rapport $Mn/(Mn+Fe)$), avec des particules d'aluminosilicates d'autres origines (enrichissement en Si).

Le fait que ces nouvelles particules, d'origine différente, soient relativement plus riches en fer et présentent une composante aluminosilicatée de composition différente de celle du site étudiée, peut conduire à penser qu'un mélange de panaches faisant l'objet de ce suivi, avec des particules d'origine sidérurgique émises au voisinage de notre site n'est pas à exclure. Ceci a d'ailleurs été illustré au chapitre 3 lors du suivi spatial par LIDAR du panache de fumées de VMF.

CHAPITRE 5

*DEGRE D'OXYDATION ET DISTRIBUTION
DU FER ET DU MANGANESE
AU SEIN DES PARTICULES FINES
D'ORIGINE METALLURGIQUE*

La composition élémentaire et l'état de mélange des composés au sein des particules atmosphériques émises par une industrie métallurgique caractéristique de la région dunkerquoise ont été décrits dans le chapitre 4. Dans le chapitre qui suit, nous nous intéressons plus spécifiquement à la distribution spatiale des métaux au sein de ces particules ainsi qu'à leur spéciation. En effet, ceux sont les formes chimiques des éléments métalliques et plus particulièrement leur degré d'oxydation qui gouvernent à la fois leurs propriétés toxicologiques et leurs modes de transfert dans l'environnement et la biosphère.

Le fer est à cet égard un exemple révélateur puisqu'il compte parmi les éléments les plus abondants dans l'atmosphère et il est aujourd'hui admis qu'il joue un rôle essentiel dans le cycle biogéochimique des composés atmosphériques (de Baar et al., 1995; Jickells et al., 2005; Mahowald et al., 2005; Zhuang et al., 1992). Par exemple, la formation des radicaux OH^\bullet dans la phase aqueuse des aérosols est en général corrélée à la concentration en fer hydrosoluble (Donaldson et al., 1997). Ces radicaux conduisent alors à l'oxydation d'autres espèces présentes dans le milieu telles que le SO_2 (Clarke and Radojevic, 1984; Grgic et al., 1996). Le Fe(II) semble aussi pouvoir limiter certaines réactions de formation d'aérosols organiques secondaires (Chu et al., 2012). L'impact des aérosols atmosphériques riches en fer sur la santé est par ailleurs clairement établi. La formation de radicaux OH^\bullet au sein des macrophages, reliée à la concentration en fer hydrosoluble provenant des particules atmosphériques inhalées (Donaldson et al., 1997), est un des plus importants mécanismes toxicologiques affectant le système respiratoire (Valavanidis et al., 2000). Le Fe(III) est généralement dominant au sein des aérosols atmosphériques (Dedik et al., 1992; Kopcewicz and Kopcewicz, 2001, 2003). Cependant, lors de leur transport atmosphérique, les particules sont sujettes à des processus d'oxydation et de réduction durant lesquels les Fe(II) et Fe(III) sont inter-convertis (Erel et al., 1993; Zhuang et al., 1992). On retrouve chez beaucoup d'éléments métalliques (métaux de transition) ces propriétés catalytiques (Oberg et al., 2008), ce qui est notamment le cas du manganèse, objet de cette étude. Le manganèse est un élément à l'état de trace, essentiel pour l'être humain puisqu'il participe à la production d'enzymes nécessaires au métabolisme de protéines et de graisses dans l'organisme (Majestic et al., 2007). Néanmoins, inhalé ou ingéré en grande quantité, le manganèse présente un effet toxique marqué avec des effets neurologiques importants (manganisme). Des études sanitaires portant sur les travailleurs au sein de complexes métallurgiques ont mis en évidence ces effets (Antonini et al., 2006; Flynn and Susi, 2009). Cependant, la dose minimale produisant un effet sur le système nerveux central n'est pas connue. Il semble néanmoins que la distribution

en taille des particules ainsi que la spéciation du manganèse aient une influence prépondérante sur l'apparition des effets toxiques plutôt que la concentration massique de manganèse dans l'air (Rapport ASTEE, 2003). Bien que le manganèse possède de nombreux états d'oxydation, seuls trois sont prépondérants dans la nature : Mn(II), Mn(III), Mn(IV) (Loomer et al., 2007) et présentent des propriétés différentes puisque le Mn(II) est soluble dans l'eau contrairement à Mn(III) et Mn(IV). De même que pour le fer, lors de leurs transports atmosphériques les particules sont sujettes à des processus d'oxydation et de réduction au cours desquels le Mn(II), Mn(III) et Mn(IV) sont inter-convertis (Ure and Davidson, 1995). Ainsi, ils vont avoir un impact sur les cycles biogéochimiques différents puisque celui-ci dépend de l'état de valence du composé ; par exemple, le Mn(III) joue un rôle majeur dans l'oxydation de l'ammoniaque en nitrates au sein des sédiments marins (Anschutz et al., 2005).

Dans le cadre de notre étude, nous nous intéressons spécifiquement à la spéciation du fer et du manganèse qui constituent les éléments métalliques majeurs émis par la source industrielle étudiée. Ces données sont étudiées par microscopie électronique à transmission associée à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (TEM-EELS). Cette technique de pointe, particulièrement performante dans la détermination de la spéciation des métaux de transition est, à notre connaissance, appliquée pour la première fois aux particules industrielles.

I. Spéciation des éléments métalliques par TEM-EELS : une méthode innovante

I.1 Acquisition de spectres de référence

La mise au point d'une méthode de détermination du degré d'oxydation du fer et du manganèse par TEM-EELS nécessite l'acquisition de spectres de composés de référence. Les Tableaux 23 et 24 indiquent les composés utilisés ainsi que leur degré d'oxydation.

Minéraux	Formule chimique	Degré d'oxydation
Hématite	Fe ₂ O ₃	+III
Magnétite	Fe ₃ O ₄	+II, +III (2,67)
Fayalite	Fe ₂ SiO ₄	+II

Tableau 24 : Minéraux contenant du fer utilisés pour l'acquisition de spectres EELS de référence

Minéraux	Formule chimique	Degré d'oxydation
Pyrolusite	MnO ₂	+IV
Bixbyite	Mn ₂ O ₃	+III
Hausmanite	Mn ₃ O ₄	+II, + III (2,67)
Manganosite	MnO	+II

Tableau 25 : Minéraux contenant du manganèse utilisés pour l'acquisition de spectres EELS de référence

Ces composés de référence ont été préparés sur des grilles de microscopie séparées. Le composé est broyé dans un mortier en agate et mis en solution dans du cyclohexane. Une goutte de ce mélange est déposée sur la grille de microscopie qui est ensuite analysée par TEM-EELS. Pour chaque standard, une dizaine de particules ont été observées. Leur composition chimique a été vérifiée par analyses EDS et un spectre EELS, caractéristique du degré d'oxydation du composé analysé, a été acquis. Les conditions opératoires sont décrites plus précisément dans le chapitre 2 §V.3.3.

I.2 Détermination du degré d'oxydation du Fe

Le spectre EELS du fer, au sein du composé de référence analysé, présente des structures fines qui dépendent de son état de valence. Des méthodes de traitement spectral peuvent donc être utilisées pour mesurer l'état d'oxydation du composé considéré (Cave et al., 2006) :

1/ en s'intéressant à la forme du seuil L₃ (comparaison avec des composés de référence) : la proportion relative de Fe(II) et Fe(III) peut être évaluée par combinaison linéaire de deux spectres de références normalisés. Il s'agit de la méthode d'ajustement développée par Garvie et Buseck (Calvert et al., 2005; Garvie and Buseck, 1998).

2/ en s'intéressant au rapport d'intensité des raies L₃/L₂ : le rapport L₃/L₂ augmente avec le degré d'oxydation du fer (Schmid and Mader, 2006).

I.2.1 *Méthode d'ajustement développée par Garvie et Buseck*

La méthode d'ajustement développée par Garvie et Buseck permet de déterminer le degré d'oxydation du fer au sein des particules en s'intéressant plus spécifiquement à la forme du seuil L₃, caractéristique de l'état de valence du composé considéré. Cette méthode est particulièrement adaptée pour l'analyse d'oxydes métalliques (Calvert et al., 2005), ce qui est le cas au sein de nos échantillons industriels (Tableau 21 et 22, chapitre 4).

La proportion relative de Fe(II) et Fe(III) est évaluée précisément par combinaison linéaire de deux spectres de référence (Fe(II) et Fe(III) normalisés) et par comparaison avec le spectre de l'échantillon inconnu (Garvie and Buseck, 1998).

Ainsi, un spectre d'hématite Fe(III) et un spectre de fayalite Fe(II), jugés représentatifs parmi l'ensemble des spectres acquis sont calibrés en énergie, normalisés et serviront de référence pour la détermination du degré d'oxydation du fer (Figure 99). Ces deux spectres ont été choisis parmi l'ensemble des particules analysées pour l'hématite et la fayalite en s'intéressant particulièrement à la forme du seuil L₃ (Calvert et al., 2005).

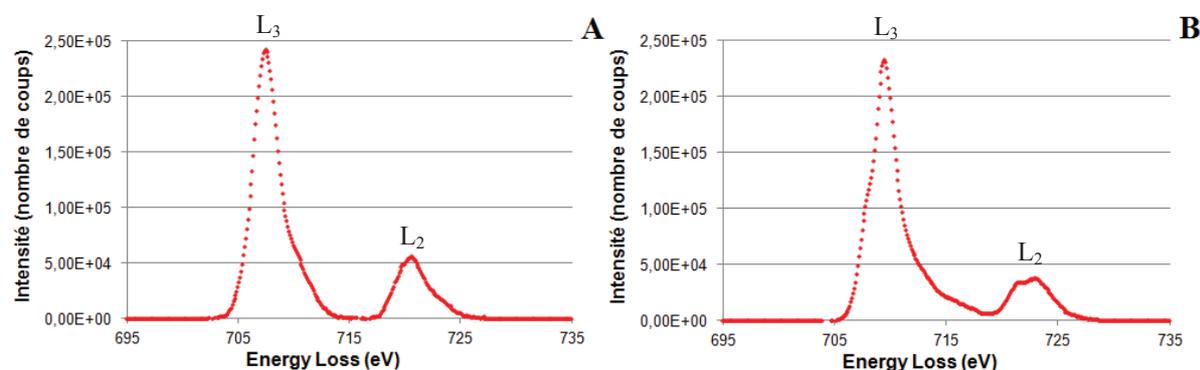


Figure 99 : Structure des seuils L₃ et L₂ du fer déterminée par TEM-EELS pour les composés de référence : A- Fayalite Fe(II) ; B- Hématite Fe(III)

La Figure 100 représente le degré d'oxydation moyen calculé par combinaison linéaire des deux spectres de référence sélectionnés pour l'analyse de 10 particules d'hématite (à gauche) et 10 particules de fayalite (à droite) en fonction de la taille des particules. Celui-ci est reproductible (Coefficient de Variation [CV] = 4,6%) dans le cadre de la détermination de l'état de valence de l'hématite. Par contre, on constate une forte variabilité (CV = 64,4%) pour la détermination de l'état de valence de la fayalite.

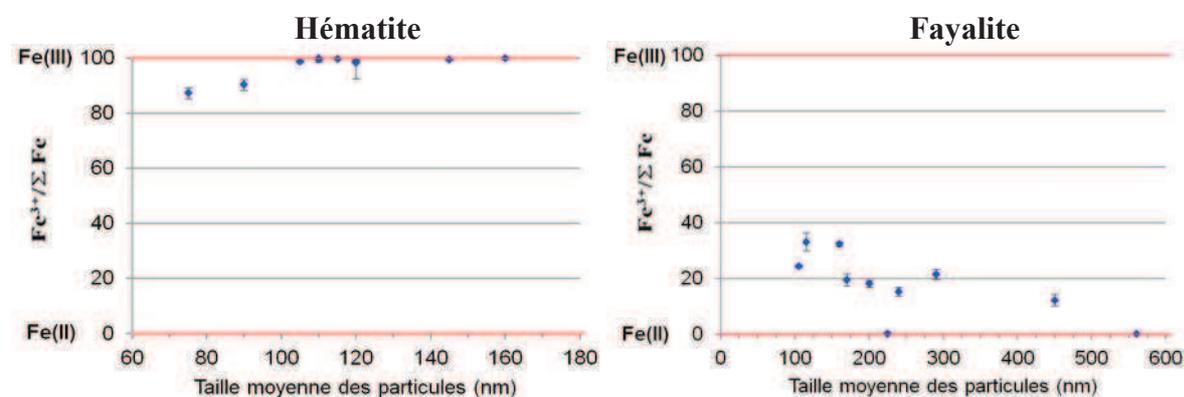


Figure 100 : Degré d'oxydation moyen ($Fe^{3+}/\Sigma Fe$) déterminé pour 10 particules d'hématite et de fayalite par combinaison linéaire des deux spectres de référence sélectionnés en fonction de leur taille

Néanmoins, cette forte variabilité est liée essentiellement à l'instabilité du composé de référence et non à la méthode en elle-même. En effet, la fayalite de degré d'oxydation +II s'oxyde rapidement en Fe(III) au cours de sa préparation sur grille de microscopie. De plus, ce composé est susceptible d'évoluer sous le faisceau électronique du microscope, comme l'ont démontré Davoisne et Ledoux (2006). Ce phénomène semble d'ailleurs plus marqué pour les particules les plus petites (Figure 100).

Afin de confirmer le choix des deux spectres de référence et de valider la méthode d'analyse, une dizaine de particules de magnétite, de degré d'oxydation connu (+II, +III) ont été analysées par TEM-EELS. La proportion relative de Fe(II) et Fe(III) contenue au sein de cet échantillon est déterminée par combinaison linéaire des deux spectres de référence sélectionnés. Les résultats ainsi obtenus sont présentés sur la Figure 101 :

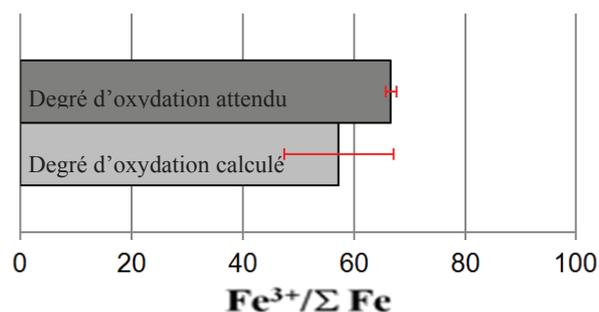


Figure 101 : Détermination du degré d'oxydation moyen de la magnétite par TEM-EELS (méthode d'ajustement développée par Garvie et Buseck). La barre d'erreur correspond à ± 1 écart-type

Le degré d'oxydation moyen de la magnétite, déterminé avec cette méthode d'analyse, est comparable à la valeur attendue ($\pm 15\%$). Néanmoins, la tendance de la méthode laisse supposer que la proportion de Fe(III) déterminée au sein des particules est légèrement sous-estimée.

1.2.2 Méthode du rapport d'intensité des raies L_3/L_2 du fer

La détermination du degré d'oxydation du fer au sein des particules atmosphériques peut également se faire en s'intéressant au rapport de l'intensité des seuils L_3 et L_2 de l'élément. En effet, le rapport des aires sous la courbe L_3/L_2 du fer est caractéristique de son degré d'oxydation, ce qui permet de tracer une droite d'étalonnage empirique à partir de l'analyse de composés de référence de degré d'oxydation connu. La Figure 102 représente la droite

d'étalonnage ainsi obtenue en analysant une dizaine de particules d'hématite Fe(III) et de fayalite Fe(II).

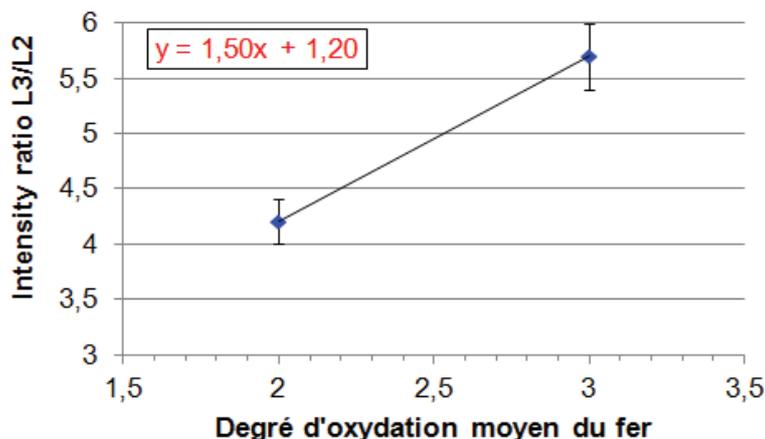


Figure 102 : Droite d'étalonnage empirique du degré d'oxydation du fer, déterminée à partir de composés de référence, en fonction de l'intensité des seuils L_3 et L_2

La droite d'étalonnage obtenue est en accord avec les données disponibles dans la littérature : le rapport d'intensité L_3/L_2 augmente avec le degré d'oxydation du fer et notre pente est comparable à celle de la littérature (Figure 103). Par ailleurs, on constate une variabilité sur la détermination du rapport d'intensité des raies pour la fayalite mais aussi pour l'hématite. Celle-ci est donc liée non seulement à la stabilité des composés de référence mais aussi à la méthode en elle-même. En effet, le calcul du rapport d'intensité L_3/L_2 varie selon la qualité du rapport signal sur bruit des spectres EELS acquis et varie donc d'une particule à une autre.

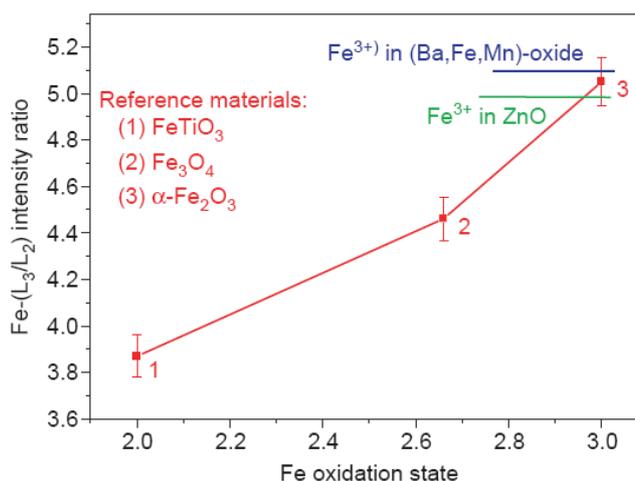


Figure 103 : Evaluation du degré d'oxydation du fer en fonction du rapport d'intensité L_3/L_2 (Schmid and Mader, 2006)

Afin de valider la méthode, le degré d'oxydation moyen obtenu pour une dizaine de particules de magnétite est déterminé à partir de la droite d'étalonnage empirique (Figure 104).

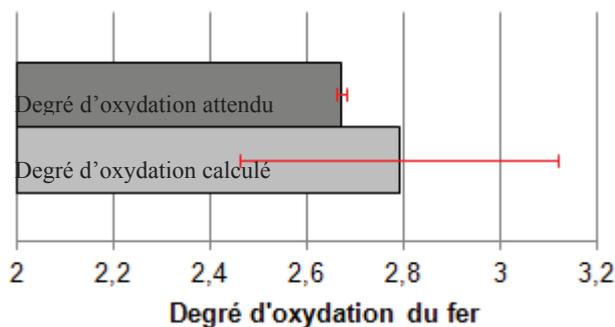


Figure 104 : Détermination du degré d'oxydation moyen de la magnétite par TEM-EELS (méthode du rapport L_3/L_2)

Le degré d'oxydation pour la magnétite, déterminé avec cette méthode d'analyse, est comparable à la valeur attendue mais présente une variabilité importante ($\pm 40\%$). De plus, contrairement aux résultats obtenus avec la méthode d'ajustement développée par Garvie et Buseck, la tendance ici laisse supposer que la proportion de Fe(III) déterminée au sein des particules est légèrement surestimée.

1.2.3 Choix de la méthode utilisée

Les deux méthodes de détermination du degré d'oxydation du fer au sein des particules présentées dans cette partie (méthode d'ajustement développée par Garvie et Buseck et méthode du rapport d'intensité des raies L_3/L_2) permettent d'obtenir des résultats relativement satisfaisants lors de l'analyse d'échantillons connus (magnétite). Néanmoins, une plus faible variabilité est obtenue avec la méthode d'ajustement. En effet, la méthode du rapport d'intensité des raies L_3/L_2 est fortement dépendante de la qualité du rapport signal/bruit du spectre EELS considéré. Celui-ci est d'autant plus élevé que les échantillons sont riches en fer. Or, au sein de nos échantillons industriels, les teneurs en fer sont relativement faibles (moins de 5% at. : Tableau 20 au chapitre 4). La détermination du degré d'oxydation du fer au sein des particules industrielles se fera donc à partir de la méthode d'ajustement développée par Garvie et Buseck, qui permet d'obtenir des résultats satisfaisants pour des échantillons contenant plus de 2% at. en Fe (Calvert et al., 2005). Cela a été vérifié dans notre cas avec l'analyse de la magnétite pour laquelle des résultats reproductibles ont été obtenus (Figure 101).

I.3 Détermination du degré d'oxydation du Mn

I.3.1 Choix de la méthode utilisée

De même que pour le fer, la détermination du degré d'oxydation du manganèse au sein des particules peut être appréhendée de plusieurs façons. Dans tous les cas, l'ensemble des méthodes requiert l'acquisition de spectres de référence de degré d'oxydation connu. En effet, l'intensité des seuils d'énergie et leurs valeurs absolues en énergie sont dépendantes des conditions opératoires dans lesquelles les spectres sont obtenus. L'état de valence du manganèse peut donc être appréhendé :

1/ en s'intéressant à la valeur absolue de l'énergie de perte d'électrons du Mn : cette valeur se déplace vers les plus hautes énergies lorsque le degré d'oxydation augmente. Néanmoins, cette méthode nécessite l'ajout d'un standard de calibration interne tel que TiO₂ (Loomer et al., 2007). Celui-ci doit être déposé sur la grille de microscopie de façon homogène avant le prélèvement des particules, ce qui n'a pas pu être réalisé dans notre cas.

2/ en s'intéressant à la forme des seuils d'énergie L₃ et L₂ du manganèse ou en déterminant $\Delta(L_3-L_2)$, la différence d'énergie entre les raies L₂ et L₃. Celle-ci augmente lorsque le degré d'oxydation diminue (Loomer et al., 2007; Schmid and Mader, 2006), comme l'illustre la Figure 105. Sur la Figure 106 sont représentés les spectres obtenus pour chaque composé de référence du manganèse (Tableau 25), analysés par nos soins en TEM-EELS.

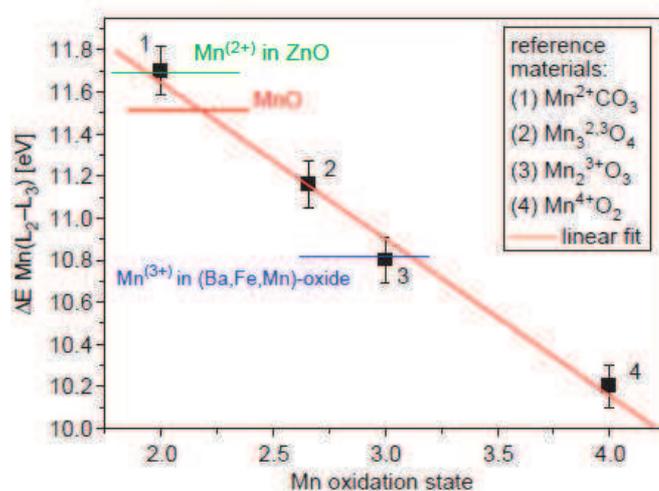


Figure 105 : Droite d'étalonnage de $\Delta E \text{ Mn}(L_2-L_3)$ en fonction du degré d'oxydation du Mn (Schmid and Mader, 2006)

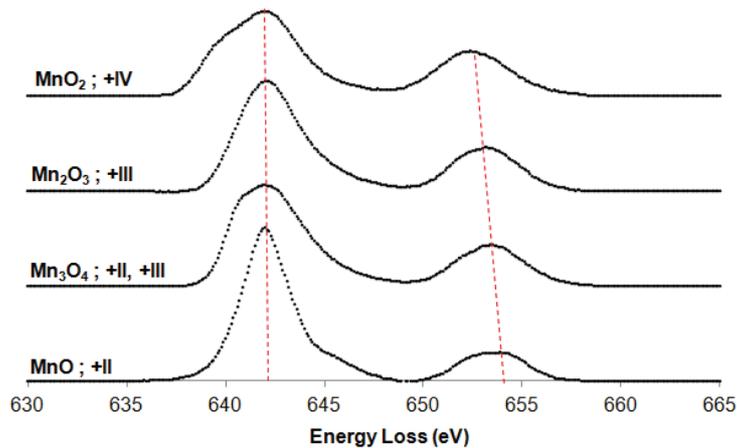


Figure 106 : Structure du seuil d'absorption $L_{2,3}$ du manganèse déterminée par TEM-EELS à partir de composés de référence

La diminution de l'écart entre les seuils L_2 et L_3 est en effet observée avec l'augmentation du degré d'oxydation (Figure 106). Cette méthode nécessite cependant une excellente résolution énergétique pour être précise, ainsi que des échantillons concentrés en manganèse afin d'obtenir un bon rapport signal/bruit. C'est pourquoi nous n'avons pas retenu cette méthode.

3/ en s'intéressant aux structures fines des seuils d'absorption $L_{2,3}$ du manganèse. Celles-ci dépendent également de l'état de valence du composé considéré (Figure 106). Néanmoins, la détermination du degré d'oxydation du manganèse par combinaison des spectres de référence (méthode d'ajustement) s'avérerait plus délicate à réaliser que dans le cas du fer avec l'introduction d'un nombre d'inconnus plus important et donc des erreurs supplémentaires sur l'ajustement.

4/ en s'intéressant au rapport d'intensité des raies L_3/L_2 : le rapport L_3/L_2 augmente lorsque le degré d'oxydation diminue. Cette méthode est largement citée dans la littérature et plusieurs auteurs ont déjà démontré sa fiabilité et sa sensibilité par rapport aux autres méthodes susceptibles d'être employées (Cave et al., 2006; Estrade et al., 2011; Loomer et al., 2007; Schmid and Mader, 2006; Wang et al., 2000a; Wang et al., 2000b; Zhang et al., 2010a). A cet égard, l'étude menée par Wang *et al.* (2000b) montre une variabilité 10 fois plus faible des résultats obtenus avec la méthode du rapport d'intensité des raies L_3/L_2 , comparée à celle utilisant $\Delta(L_3-L_2)$. De plus, elle ne dépend pas de l'épaisseur de l'échantillon (Wang et al., 2000b). De même que précédemment, la variabilité de la méthode est principalement liée à la qualité du signal par rapport au bruit de fond. Le rapport signal/bruit sera d'autant plus élevé que la teneur en Mn sera importante. Dans nos échantillons industriels, les particules

classifiées « métalliques » contiennent en moyenne 25% at. de Mn et celles classifiées « aluminosilicates-métalliques » 16% at. (Tableau 20 au chapitre 4). Ainsi le rapport signal/bruit pour les spectres EELS de Mn des particules analysées sera suffisant pour déterminer précisément le rapport L_3/L_2 .

I.3.2 La méthode du rapport d'intensité des raies L_3/L_2

La détermination du degré d'oxydation du manganèse au sein des particules atmosphériques s'effectue en s'intéressant plus spécifiquement au rapport d'intensité des seuils L_3 et L_2 de l'élément. L'aire sous la courbe du seuil L_3 par rapport à celle du seuil L_2 du Mn est caractéristique de son degré d'oxydation ; ce qui permet donc de tracer une courbe d'étalonnage empirique à partir de l'analyse de composés de référence de degré d'oxydation connu.

La Figure 107 représente la courbe d'étalonnage ainsi obtenue en analysant une dizaine de particules pour chaque composé analysé (Tableau 25).

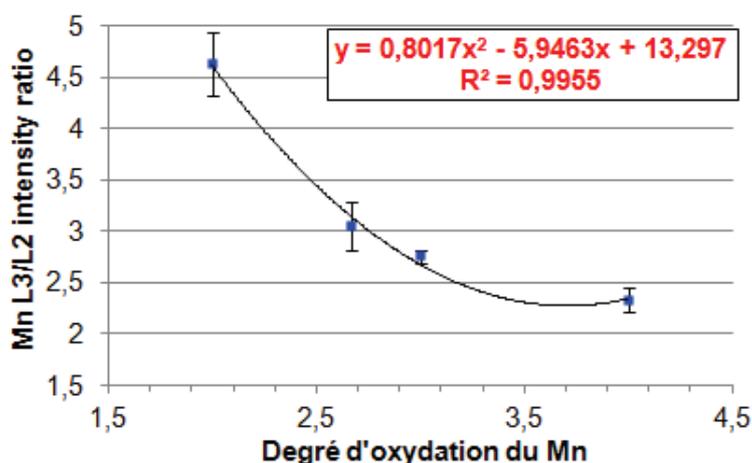


Figure 107 : Courbe d'étalonnage du rapport de l'intensité des seuils L_3 et L_2 en fonction du degré d'oxydation du manganèse, déterminée à partir de composés de référence

Cette courbe d'étalonnage est tout à fait satisfaisante ($r^2 > 0,99$) et le rapport d'intensité des raies L_3/L_2 augmente bien lorsque le degré d'oxydation du manganèse diminue, ce qui est en accord avec les données disponibles dans la littérature (Loomer et al., 2007; Schmid and Mader, 2006; Wang et al., 2000b) et présentées sur la Figure 108.

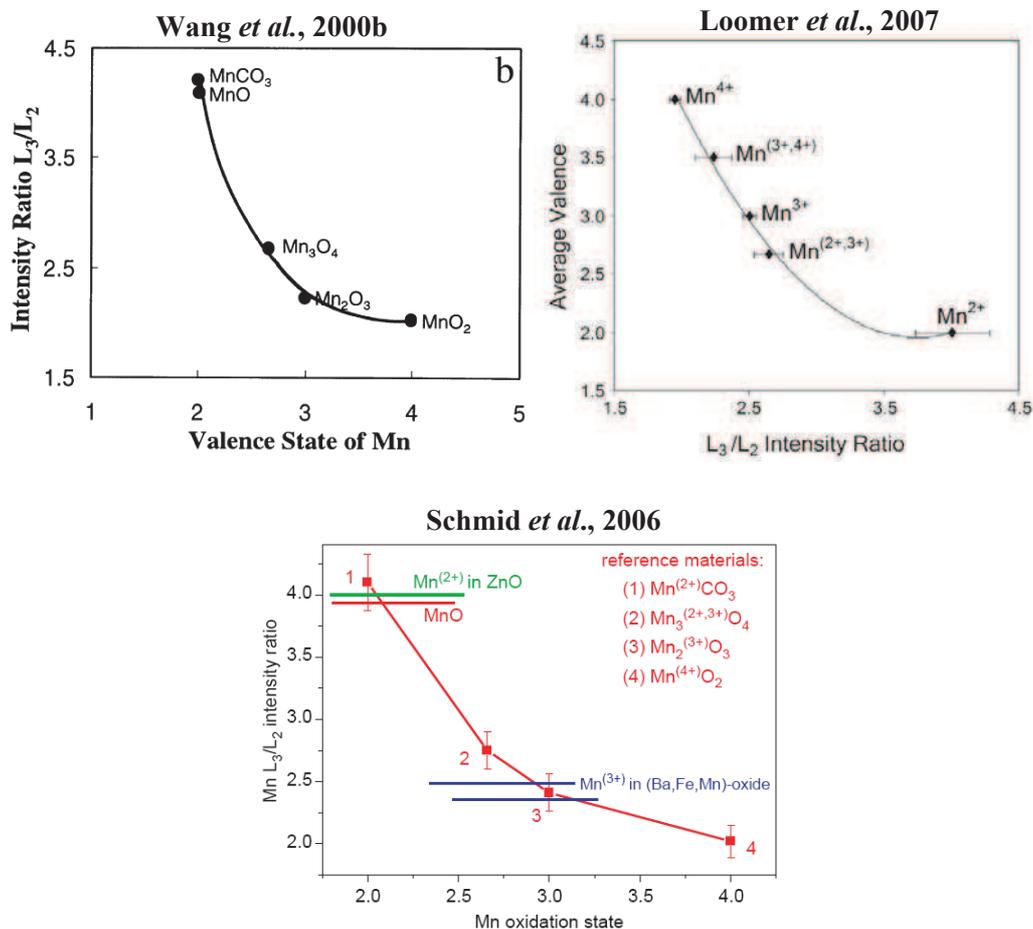


Figure 108 : Courbe d'étalonnage du rapport de l'intensité des seuils L₃ et L₂ en fonction du degré d'oxydation du manganèse (données disponibles dans la littérature)

I.4 Evolution du degré d'oxydation des métaux sous le faisceau électronique

Les particules analysées sont susceptibles d'évoluer sous le faisceau électronique du microscope, ce qui a par ailleurs été observé pour la fayalite. Afin de rendre compte de cette éventualité, 5 spectres d'acquisition du Mn et du Fe sont acquis successivement pour quelques particules industrielles. La composition chimique des particules est obtenue par analyse EDS (Figure 109 et 111). Les résultats obtenus sur le degré d'oxydation du manganèse et du fer contenu dans ces particules sont présentés sur la Figure 111.

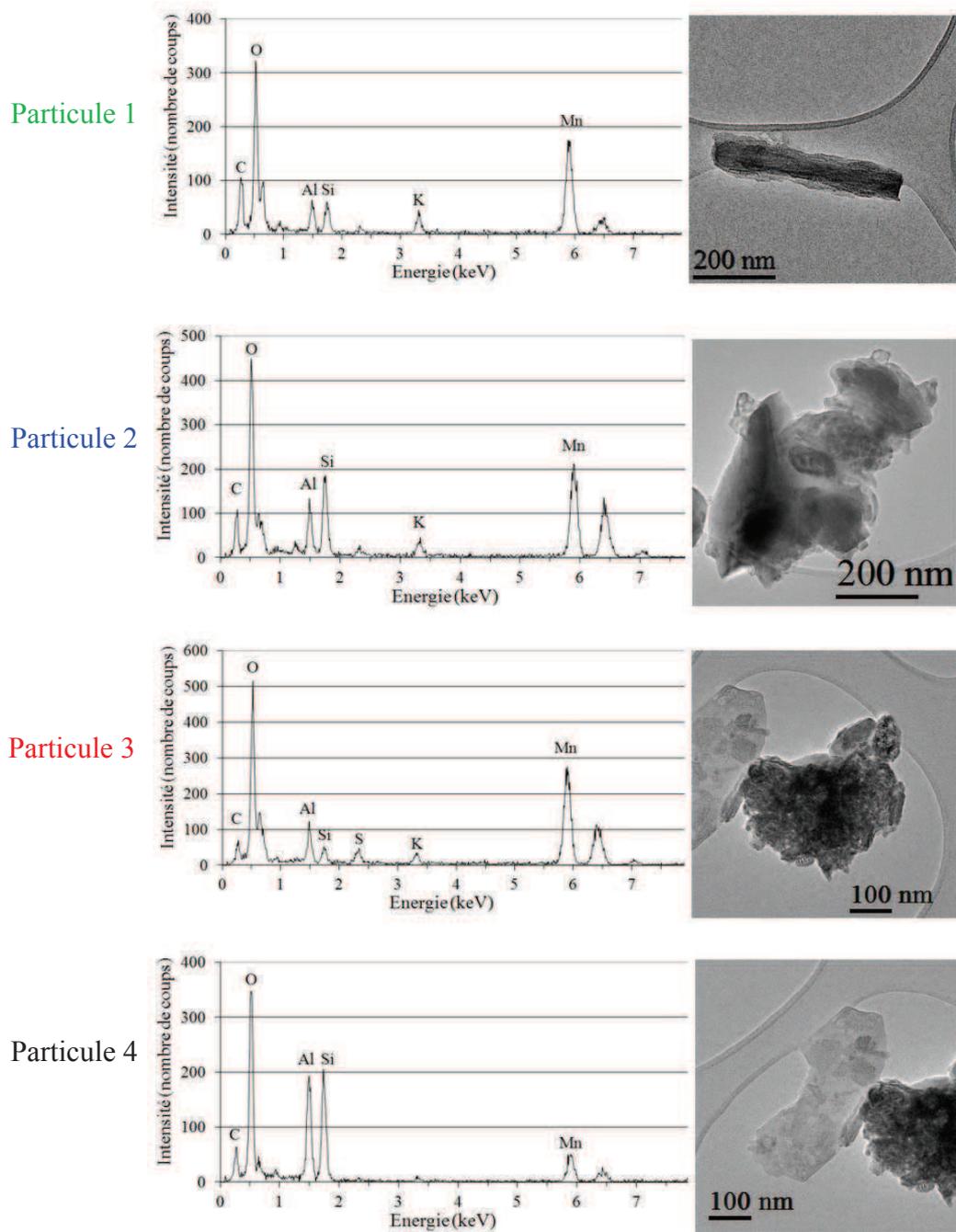


Figure 109 : Images EFTEM de quatre particules analysées contenant du Mn, typiquement rencontrées dans les échantillons industriels, et spectres EDS correspondants

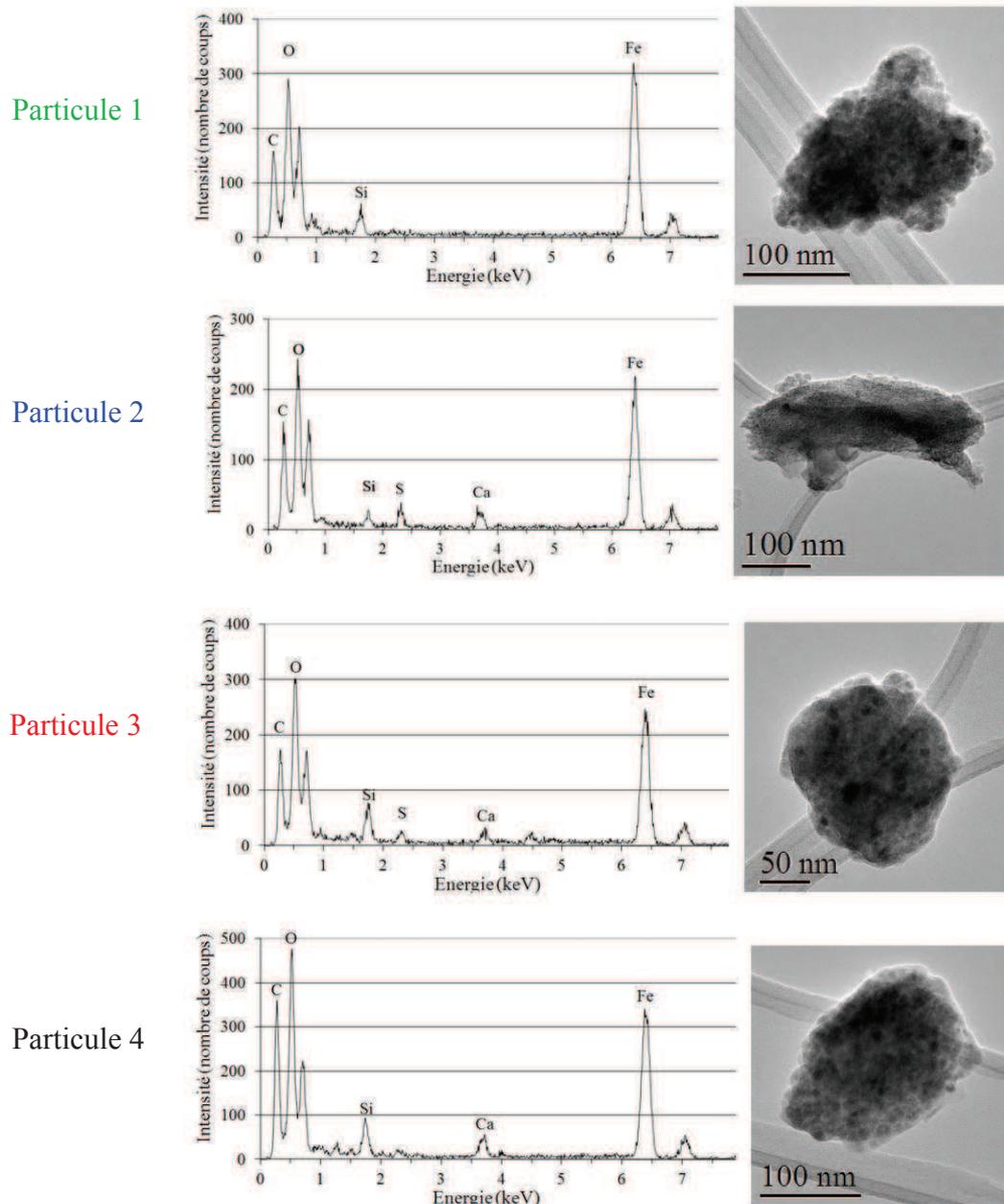


Figure 110 : Images EFTEM de quatre particules analysées contenant du Fe, typiquement rencontrées dans les échantillons industriels, et spectres EDS correspondants

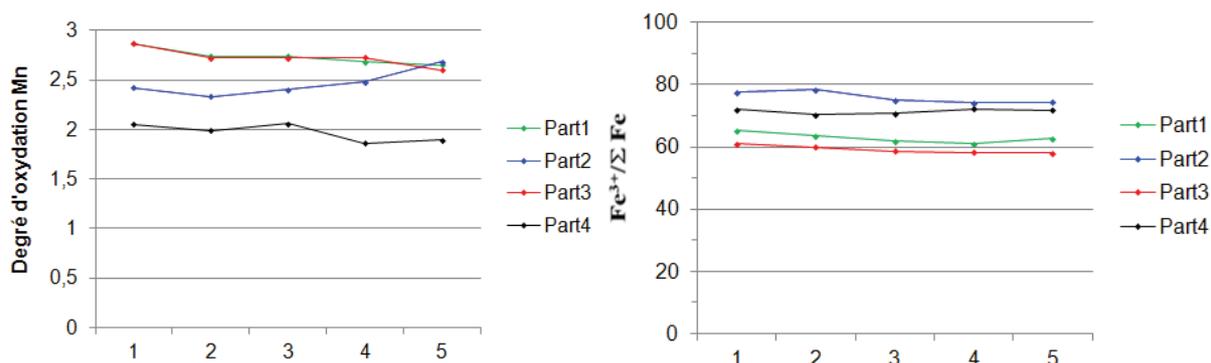


Figure 111 : Evolution du degré d'oxydation moyen du manganèse (à gauche) et du fer (à droite) en fonction du nombre d'acquisition sous le faisceau électronique du microscope

Remarque : les spectres EELS permettant de déterminer l'état de valence du manganèse et du fer au sein des particules industrielles sont obtenus en sommant à chaque fois 10 spectres dont le temps d'acquisition varie entre 0,1 et 1s. Ce temps d'acquisition a été fixé afin d'obtenir un bon compromis entre la durée d'acquisition (évolution de la spéciation, endommagement de la particule) et l'obtention d'un spectre EELS du manganèse ou du fer avec un rapport signal sur bruit permettant de déterminer le degré d'oxydation avec une précision acceptable.

Suivant la particule considérée, le degré d'oxydation du Mn ou du Fe varie plus ou moins. Les particules n'ont donc pas toutes la même sensibilité, fonction de leur composition chimique et de leur taille. Il semblerait qu'une diminution du degré d'oxydation du métal soit majoritairement favorisée, excepté pour la particule 2 pour le Mn. Toutefois, quels que soit la particule et le métal considéré (Fe ou Mn), le degré d'oxydation varie très peu pour les trois premiers spectres. On remarque une évolution significative au-delà. Il convient donc de travailler de façon ordonnée et efficace sur les particules atmosphériques choisies afin de focaliser le faisceau électronique du microscope le minimum de temps pour l'acquisition des spectres (moins de 20 à 30 secondes), c'est-à-dire le temps équivalent à l'obtention des trois premiers spectres moyens (Figure 111).

II. Caractérisation des particules à la source

Une forte abondance relative des particules métalliques (Mn et/ou Fe) au sein des cheminées a été observée. Ces particules métalliques se trouvent essentiellement sous la forme de mélanges externes ou sous la forme de mélanges binaires internes avec des particules minérales (essentiellement des aluminosilicates). De plus, une analyse plus fine de ces

particules nous a permis d'appréhender la distribution des éléments métalliques par rapport aux composés aluminosilicatés qui sont de composition chimique constante avec un rapport Al/Si proche de 1 (Chapitre 4). Nous allons donc nous intéresser plus spécifiquement aux particules contenant des éléments métalliques, qu'elles soient classées « pures métalliques », « mixtes aluminosilicate-métalliques » ou « aluminosilicates ». L'observation de ces particules par TEM-EELS nous permettra de renseigner la distribution spatiale des éléments métalliques au sein de ces particules, ainsi que leur degré d'oxydation.

Comme indiqué précédemment, le site industriel VMF est constitué de trois émissaires canalisés principaux : les cheminées dites de « cuisson » (Cheminée A) et de « refroidissement » (Cheminée B) de l'atelier d'agglomération et la cheminée d'aspiration d'ambiance de la halle de coulée (Cheminée C). Pour chaque cheminée, une trentaine de particules collectées sur l'étage le plus fin $PM_{0.1-1}$, ont été observées et analysées par TEM-EDS (composition chimique), par EFTEM (cartographie élémentaire) et TEM-EELS (spéciation).

II.1 Distribution du fer et du manganèse au sein des particules

Les observations faites au microscope électronique en transmission couplé à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons nous indiquent que les particules contenant des métaux sont plutôt de formes irrégulières avec une distribution hétérogène des éléments métalliques quelle que soit la cheminée considérée.

Sur les figures 113 (cheminée A), 114 (cheminée B) et 115 (cheminée C) sont représentés :

- l'image filtrée en énergie (image du pic « zéro loss »)
- le spectre EDX
- la cartographie d'épaisseur
- la cartographie élémentaire du Mn
- la cartographie élémentaire du Fe

pour quelques particules contenant des métaux typiquement rencontrés dans ces échantillons. Le principe d'obtention de ces images et cartographies ainsi que les conditions opératoires associées sont détaillés au Chapitre 2 §III.3.3. Pour chaque cartographie d'épaisseur, nous

nous sommes assurés que la valeur maximale de t/λ (épaisseur de la particule / libre parcours moyen des électrons), correspondant à la couleur blanche de l'échelle, est ≤ 1 .

Cheminée A : Cuisson

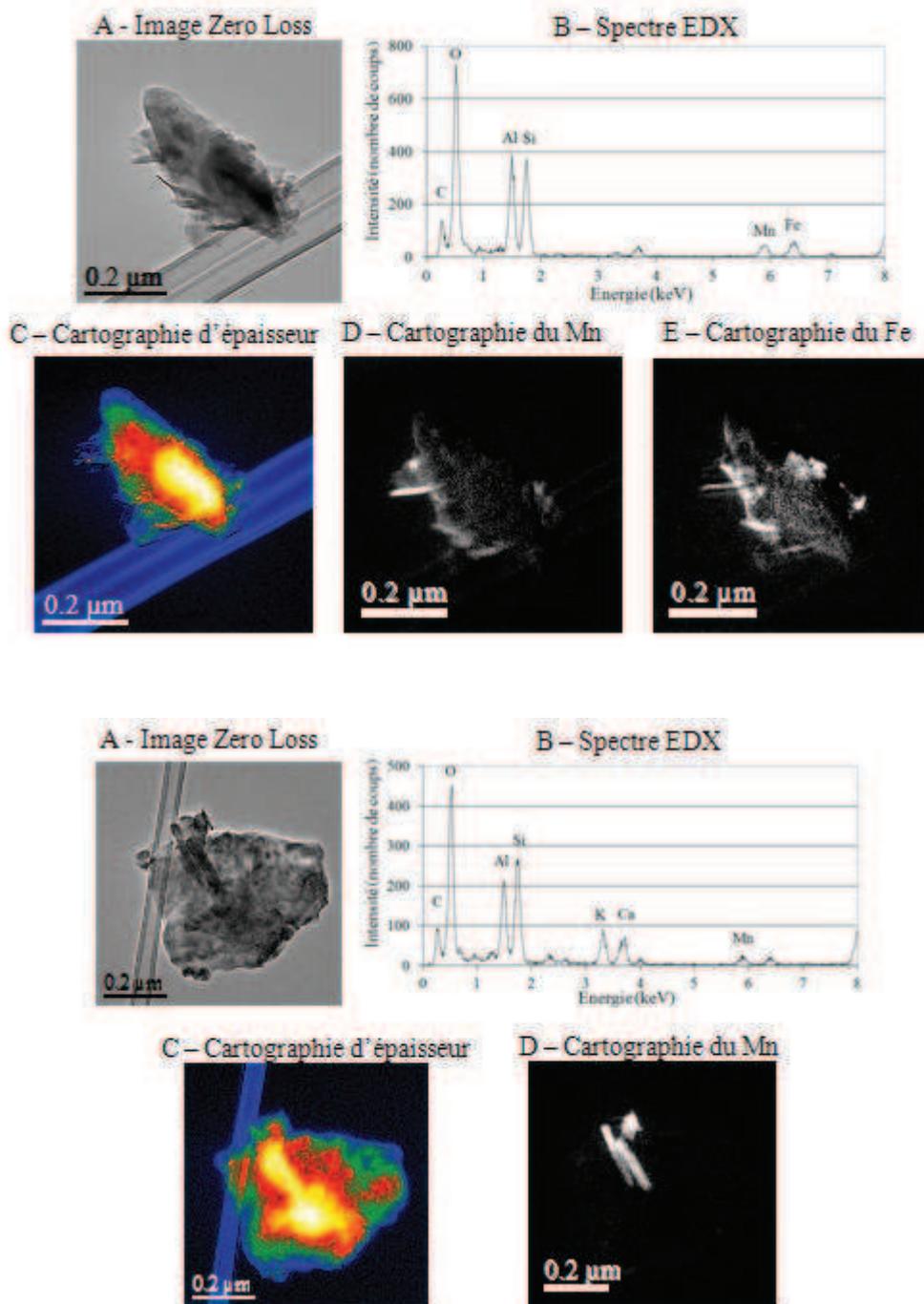


Figure 112 : Images EFTEM et spectres EDS de particules contenant des métaux, typiquement rencontrées dans les échantillons de la cheminée A : cuisson (A- Image « Zero loss », B- spectre EDS, C- Cartographie d'épaisseur, D- Cartographie du Mn, E- Cartographie du Fe)

Cheminée B : Refroidissement

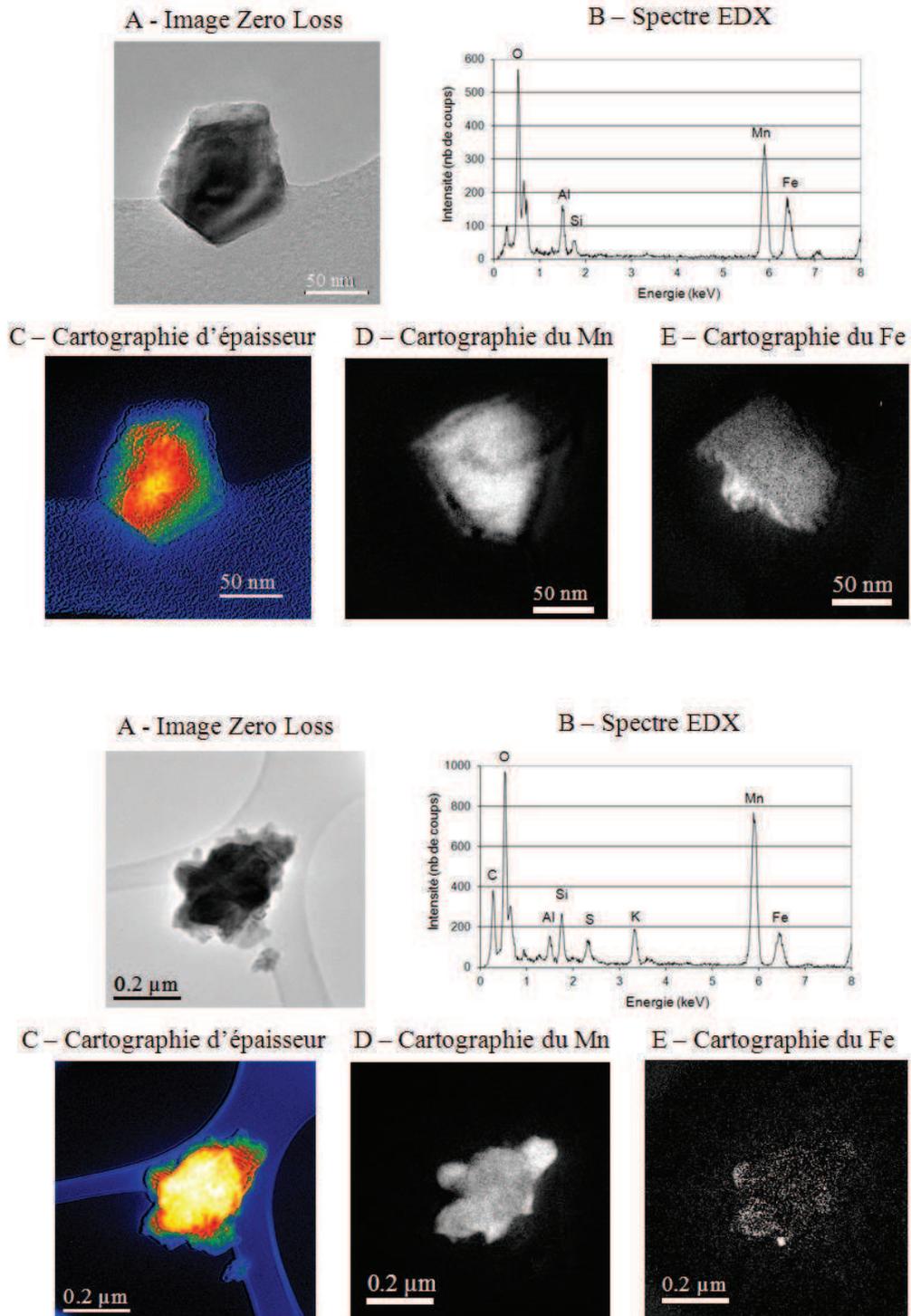


Figure 113 : Images EFTEM et spectres EDS de particules contenant des métaux, typiquement rencontrées dans les échantillons de la cheminée B : refroidissement (A- Image « Zero loss », B- spectre EDS, C-Cartographie d'épaisseur, D- Cartographie du Mn, E- Cartographie du Fe)

Cheminée C : Coulée

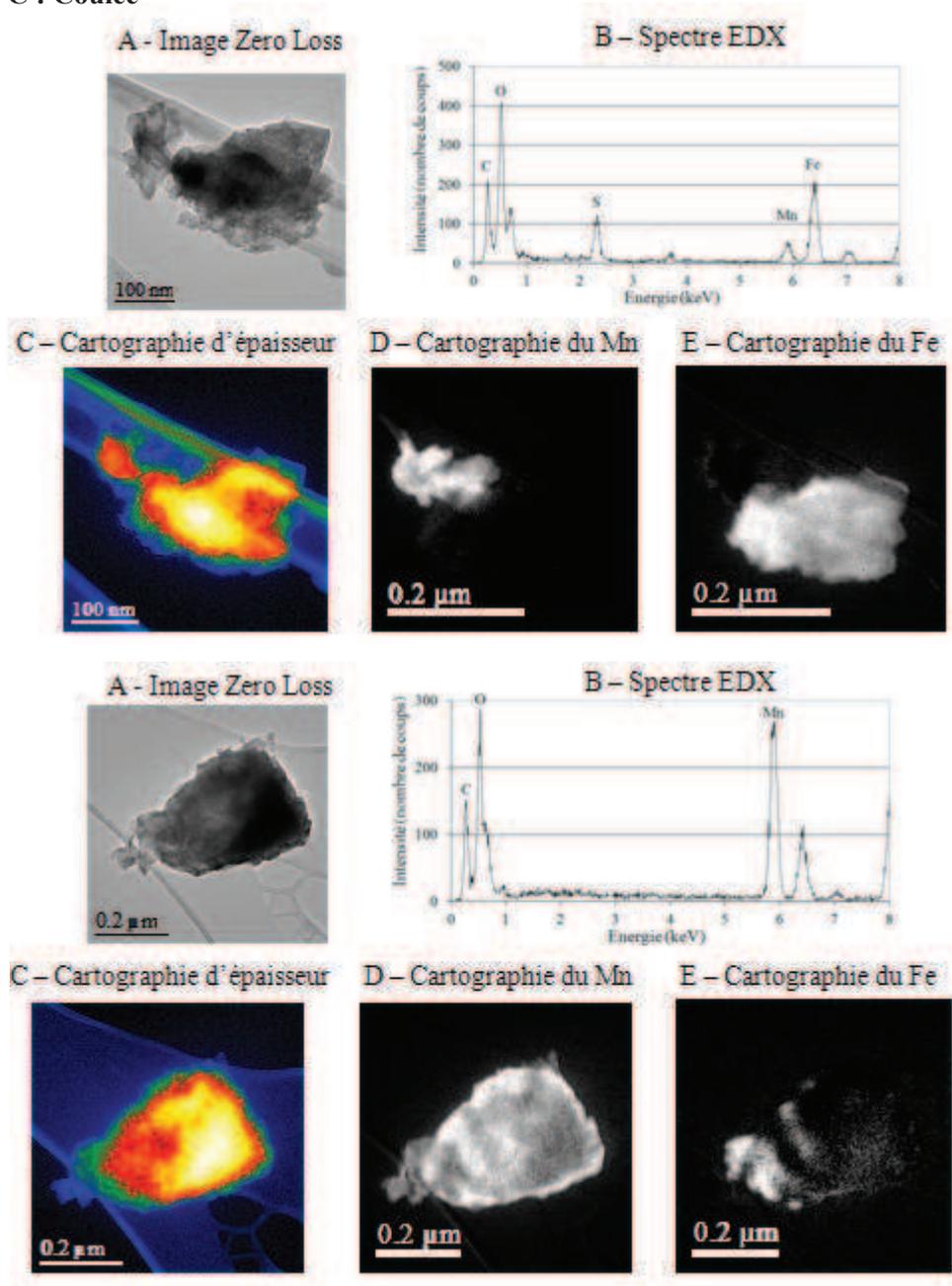


Figure 114 : Images EFTEM et spectres EDS de particules contenant des métaux, typiquement rencontrées dans les échantillons de la cheminée C : coulée (A- Image « Zero loss », B- spectre EDS, C- Cartographie d'épaisseur, D- Cartographie du Mn, E- Cartographie du Fe)

Ces particules sont généralement peu épaisses au regard de leur taille et présentent des formes irrégulières. On trouve par ailleurs souvent de très petites particules agrégées à leur surface. Les particules riches en métaux contenant à la fois du Mn et du Fe ont une distribution hétérogène de ces deux éléments. Ces particules ne sont donc pas constituées d'oxydes mixtes Fe-Mn mais elles sont constituées de composés purs de manganèse et de fer. De plus, les particules d'aluminosilicates contenant des composés métalliques (cheminée A et cheminée

B, figures 113 et 114) sont également des particules de formes et de compositions chimiques hétérogènes. Ceci confirme les hypothèses faites au chapitre 4 à savoir : les métaux ne sont pas présents en tant qu'élément de substitution dans la matrice cristalline des aluminosilicates mais ces particules sont en fait constituées de composés purs d'oxydes de manganèse et/ou de fer et de composés d'aluminosilicates avec une composition chimique stable (Si/Al = 1).

II.2 Spéciation du fer et du manganèse à différentes étapes du procédé industriel

Bien que la distribution spatiale des éléments métalliques au sein d'une particule soit souvent hétérogène, le degré d'oxydation du manganèse et/ou du fer au sein d'une même particule est toujours homogène quelle que soit la cheminée considérée (Figure 115).

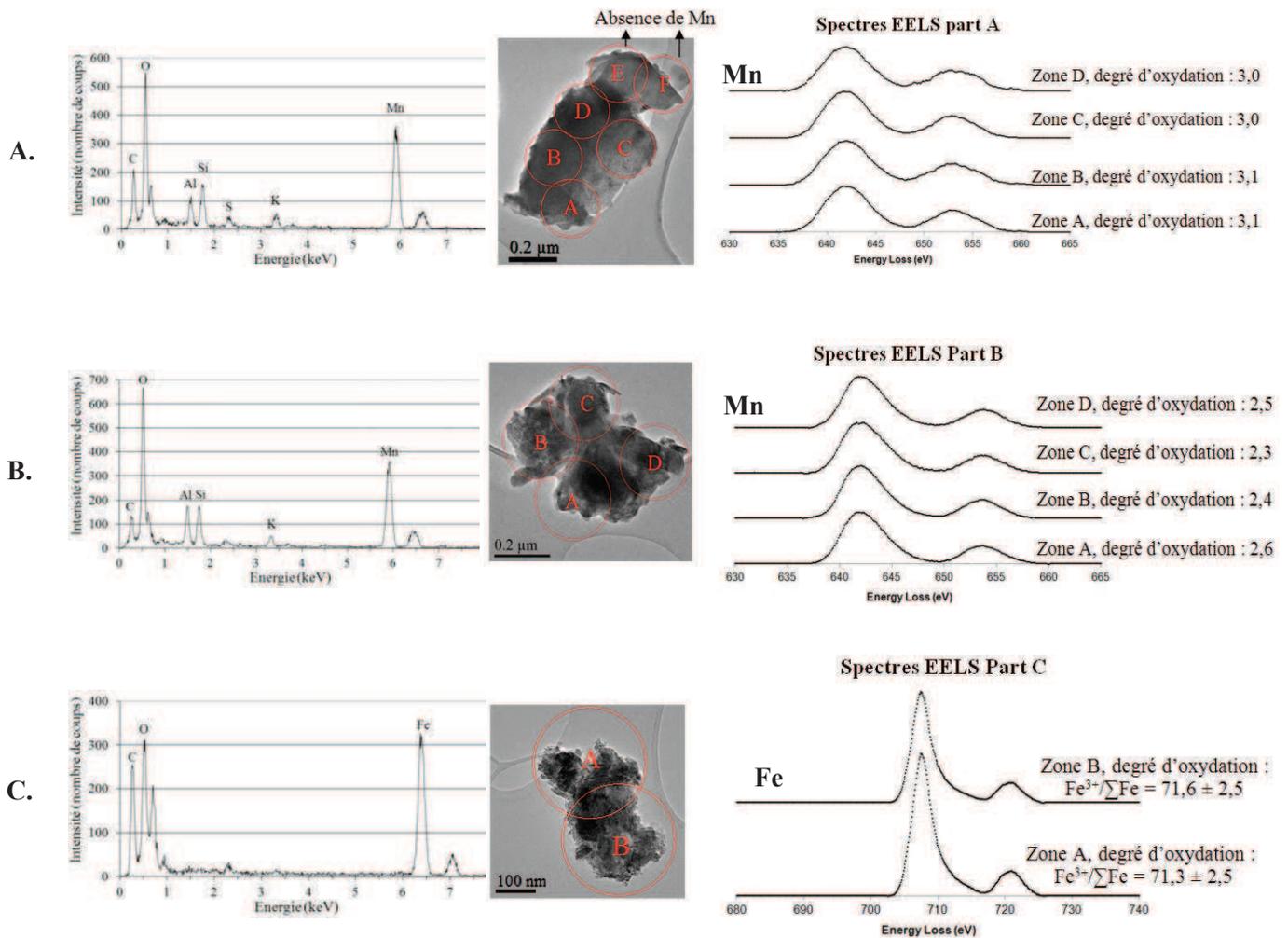


Figure 115 : Degré d'oxydation moyen du manganèse (à partir de la courbe d'étalonnage empirique) et du fer (par combinaison linéaire des spectres de référence) au sein des particules collectées à la source et spectres EDS associés (A. et B. : Cheminée B ; C. : Cheminée C)

Peu de particules contenant du fer ont été détectées dans les cheminées A et B de l'atelier d'agglomération, ce qui est en accord avec les résultats obtenus au cours de l'analyse par MEB-EDS automatisé sur ces mêmes échantillons (Chapitre 4 - Tableau 21). Les particules contenant du fer, principalement émises par la cheminée C, présentent un degré d'oxydation intermédiaire : en moyenne $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} = 71,2 \pm 14,7$ (Figure 116).

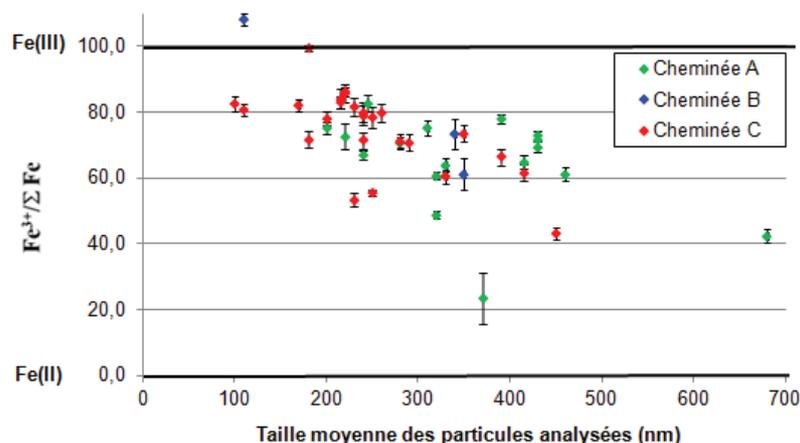


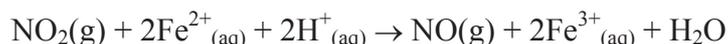
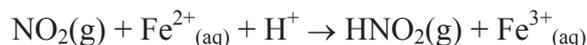
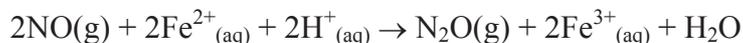
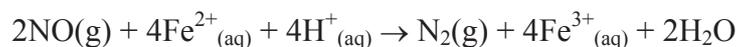
Figure 116 : Degré d'oxydation moyen du fer contenu dans les particules issues des trois cheminées principales du site industriel étudié

L'étape de réduction de l'aggloméré de ferromanganèse se produit dans un four électrique où le métal se trouve à l'état liquide (1400°C). Le four et le circuit d'évacuation des gaz sont fermés et confinés, donc l'atmosphère au sein du four est réductrice (absence d'oxygène). Une fois la réaction terminée, l'ouverture permet la coulée du produit fini. La cheminée C, cheminée d'aspiration d'ambiance de la halle de coulée, permet de capter les émissions diffuses générées du fait des températures et débits élevés lors de la coulée. Il faut également noter que l'ambiance de la halle de coulée est humide, en raison d'un écoulement d'eau permanent sur les parois du four.

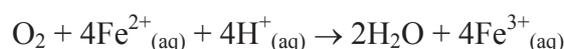
Ainsi, on peut penser que le fer contenu dans les particules émises au cours de cette étape du procédé se trouve initialement sous sa forme élémentaire Fe(0) qui s'oxyde instantanément en Fe(II) [Fe/Fe^{2+} : $E^\circ = -0,45\text{V}$] et qui réagira lui-même rapidement pour former du Fe(III) [$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: $E^\circ = 0,77\text{V}$] via des mécanismes d'oxydation gaz/particules dans l'atmosphère ambiante. Ces réactions seront évidemment favorisées par la condensation de vapeur d'eau à la surface des particules entraînant une solubilisation partielle de celles-ci.

Si l'on s'intéresse aux potentiels redox standards des gaz en présence [CO_2/CO : $E^\circ = -0,12\text{V}$; $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$: $E^\circ = 0,17\text{V}$; SO_2/S : $E^\circ = 0,45\text{V}$; NO_2/NO : $E^\circ = 1,05\text{V}$; NO_2/HNO_2 : $E^\circ = 1,10\text{V}$;

NO/N₂O : E°=1,59V ; NO/N₂ : E°=1,68V], le Fe(II) émis réagira majoritairement avec les NO_x pour conduire à la formation de Fe(III) suivant les mécanismes de réaction possibles suivants :



Le Fe(II) émis peut également réagir avec l'oxygène de l'air pour conduire à la réaction suivante [O₂/H₂O E°=1,23V] :



Ces réactions d'oxydation gaz/particules, favorisées par une température élevée et la présence d'humidité, se produiraient au sein même de la halle de coulée ou du conduit de la cheminée (oxydation du Fe(II) en Fe(III)). Ce phénomène est d'ailleurs d'autant plus marqué pour les particules les plus fines, qui possèdent une surface spécifique plus grande et donc une réactivité plus importante (Figure 116). En effet, on remarque que plus les particules sont petites, plus le fer y est oxydé.

Les particules contenant du manganèse sont émises par les trois cheminées principales du site industriel étudié et sont constituées de manganèse de degré d'oxydation intermédiaire (+II, +III) : en moyenne d°_{ox} (Mn) = 2,55 ± 0,37 ; quelle que soit la cheminée considérée (Figure 117).

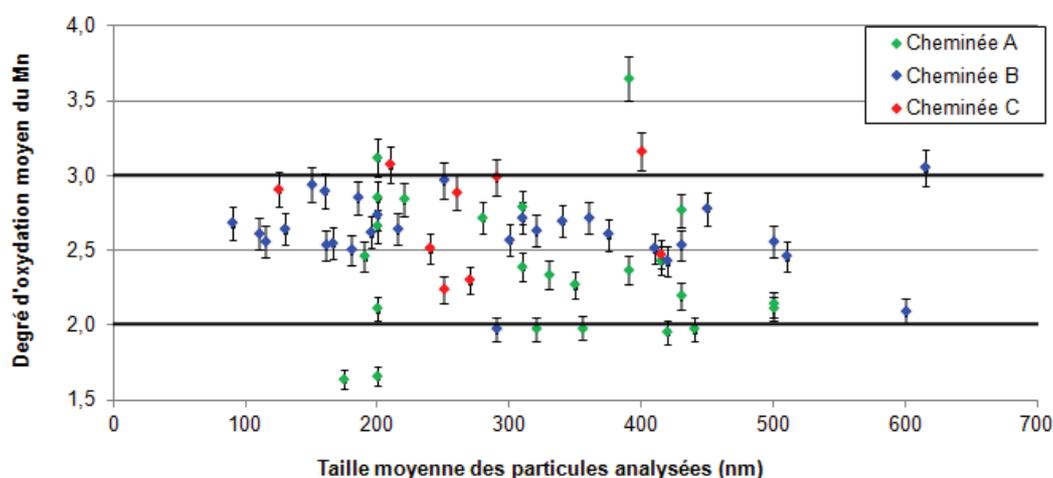
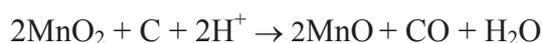


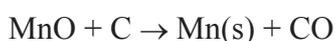
Figure 117 : Degré d'oxydation moyen du manganèse contenu dans les particules issues des trois cheminées principales du site industriel étudié

Le procédé de fabrication de l'alliage de ferromanganèse peut être synthétisé en deux étapes distinctes : une étape de formation de l'aggloméré de manganèse à partir de minerais (MnO_2 , naturellement riches en fer), d'antracite et de fondants (castine) et une étape de réduction de cet aggloméré de manganèse au sein du four électrique par l'ajout de coke.

Une pré-réduction du minerai de manganèse se produit donc au cours de l'étape d'agglomération avec l'antracite suivant la réaction suivante :

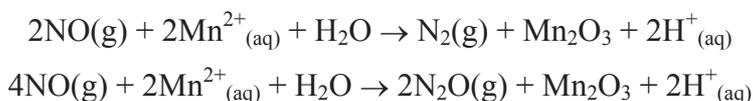


L'aggloméré est ensuite réduit dans le four électrique au cours de la production de l'alliage de ferromanganèse (ajout de coke) suivant la réaction suivante :



Le manganèse contenu dans les particules émises au cours du procédé industriel se trouve donc initialement sous sa forme Mn(II) au niveau de l'atelier d'agglomération (cheminée A et B) ou sous sa forme élémentaire Mn(0) qui s'oxyde instantanément en Mn(II) [Mn/Mn^{2+} $E^\circ = -1,18\text{V}$] au niveau de la halle de coulée en milieu saturé en humidité (cheminée C). Une fois émis, celui-ci réagira pour former Mn(III) [$\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}^{2+}$ $E^\circ = 1,49\text{V}$] via des mécanismes d'oxydation gaz/particules, comme précédemment avec le fer.

Si l'on s'intéresse aux potentiels redox standards des gaz en présence [CO_2/CO : $E^\circ = -0,12\text{V}$; $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$: $E^\circ = 0,17\text{V}$; SO_2/S : $E^\circ = 0,45\text{V}$; NO_2/NO : $E^\circ = 1,05\text{V}$; NO_2/HNO_2 : $E^\circ = 1,10\text{V}$; $\text{NO}/\text{N}_2\text{O}$: $E^\circ = 1,59\text{V}$; NO/N_2 : $E^\circ = 1,68\text{V}$], les réactions suivantes sont susceptibles de se produire au sein des cheminées :



Le Mn(II) émis réagit donc majoritairement avec les NO_x pour former Mn(III). Ces réactions d'oxydation gaz/particules sont favorisées par une température élevée et se produisent sans doute au sein même des ateliers ou au sein des conduits de cheminées. De même que pour le fer, ce phénomène d'oxydation est d'autant plus marqué pour les particules les plus fines, possédant une surface spécifique plus grande, ce qui traduit une réactivité plus importante.

III. Caractérisation des particules contenant du fer et du manganèse dans l'environnement

Des prélèvements de particules atmosphériques ont été réalisés dans l'environnement immédiat des principaux émissaires (<2000m), au sein même du panache émis. Les caractéristiques de ces différents prélèvements ont été présentées au chapitre 2 §II.1. et la caractérisation physico-chimique des particules ainsi collectées a été appréhendée au chapitre 4. Celle-ci a permis de déterminer une signature distincte des émissions de l'industriel étudié, en utilisant le manganèse comme traceur de la source. Par ailleurs, une évolution physico-chimique rapide des particules contenant des métaux a pu être mise en évidence, favorisée par le milieu chaud et riche en polluants que constitue le panache de fumées. Ainsi, l'étude de la distribution des éléments métalliques ainsi que leur spéciation au sein des particules collectées dans l'environnement permettra de renseigner plus particulièrement sur une éventuelle évolution de la spéciation des métaux au cours de leur transport atmosphérique.

Dans ce cadre, une trentaine de particules collectées sur l'étage le plus fin PM_{0,1-1} ont été analysées par TEM-EDS (composition chimique), par EFTEM (cartographie élémentaire) et TEM-EELS (spéciation) pour les échantillons collectés les 18 et 21 mai et 17 juin 2010 à distance croissante de la source d'émission.

III.1 Distribution des métaux au sein des particules atmosphériques

Les observations faites au microscope électronique en transmission couplé à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons nous indiquent que les particules contenant des métaux sont de formes irrégulières avec une distribution hétérogène des éléments métalliques. On retrouve donc les mêmes caractéristiques que celles identifiées à la source.

Sur les Figures 119 (particules collectées le 18 mai 2010), 120 (particules collectées le 21 mai 2010) et 121 (particules collectées le 17 juin 2010) sont représentés : A. l'image filtrée en énergie (image du pic « zéro loss »), B. le spectre EDS, C. la cartographie d'épaisseur, D. la cartographie élémentaire du Mn et E. celle du Fe ; pour quelques particules contenant des métaux typiquement rencontrés dans ces échantillons. Le principe d'obtention des ces images et cartographies ainsi que les conditions opératoires associées sont détaillés au

Chapitre 2 §III.3.3. De même que précédemment, pour chaque cartographie d'épaisseur, nous nous sommes assurés que la valeur maximale de t/λ , correspondant à la couleur blanche de l'échelle, est ≤ 1 .

18 mai 2010 – Aval -1425m

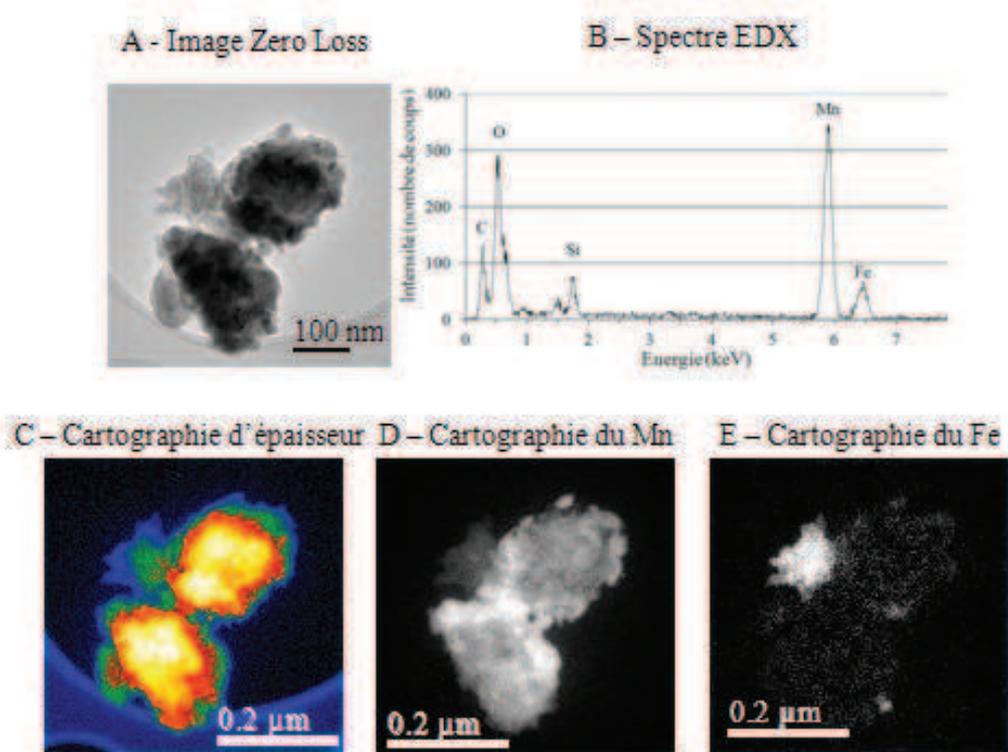
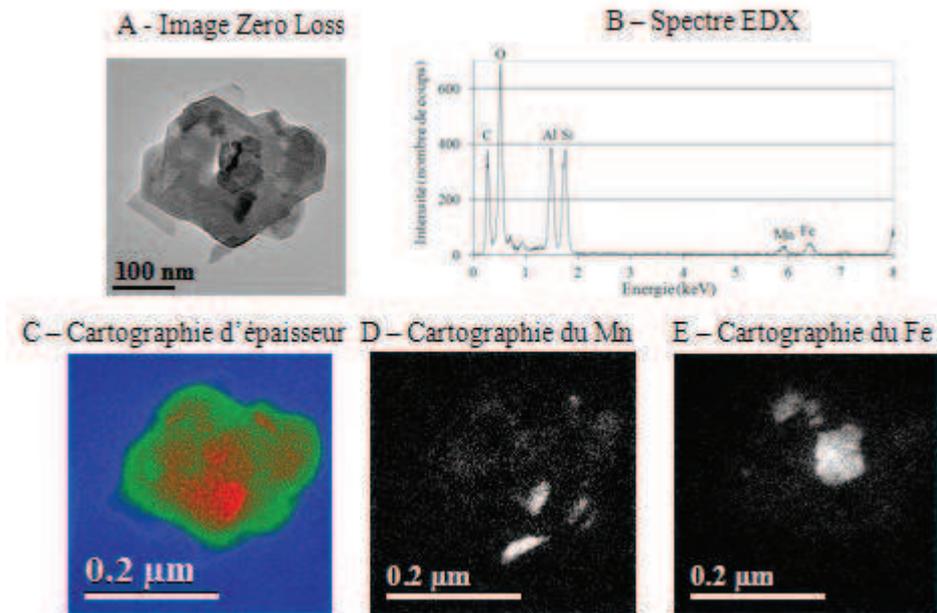


Figure 118 : Images EFTEM et spectres EDS de particules contenant des métaux, typiquement rencontrées dans les échantillons collectés dans l'environnement immédiat, en aval du site industriel, pour la journée du 18 mai 2010 (A- Image « Zero loss », B- spectre EDS, C-Cartographie d'épaisseur, D- Cartographie du Mn, E- Cartographie du Fe)

21 mai 2010 – Aval 1 - 500m



21 mai 2010 – Aval 2 - 1500m

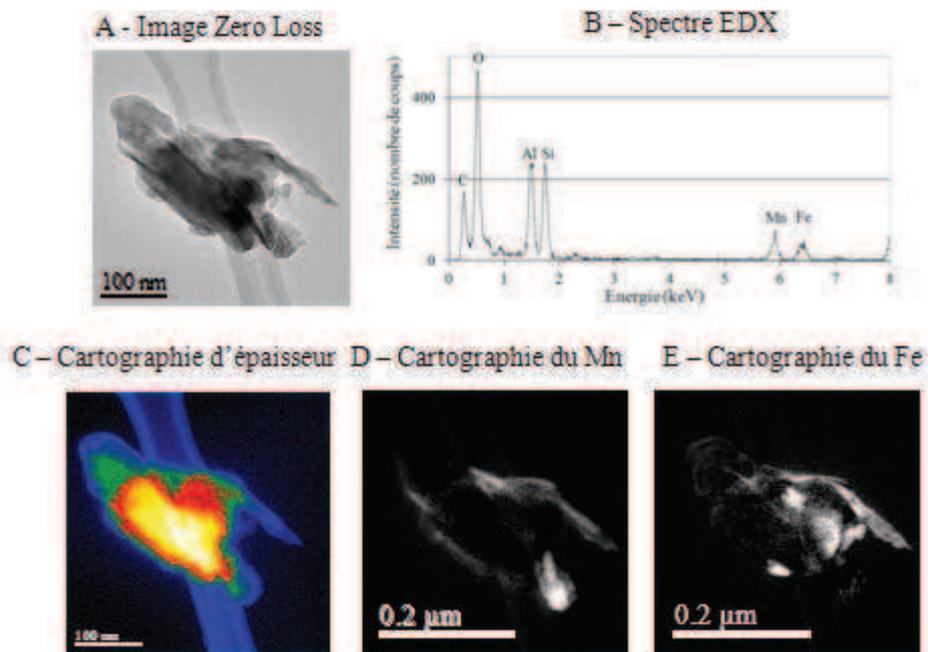
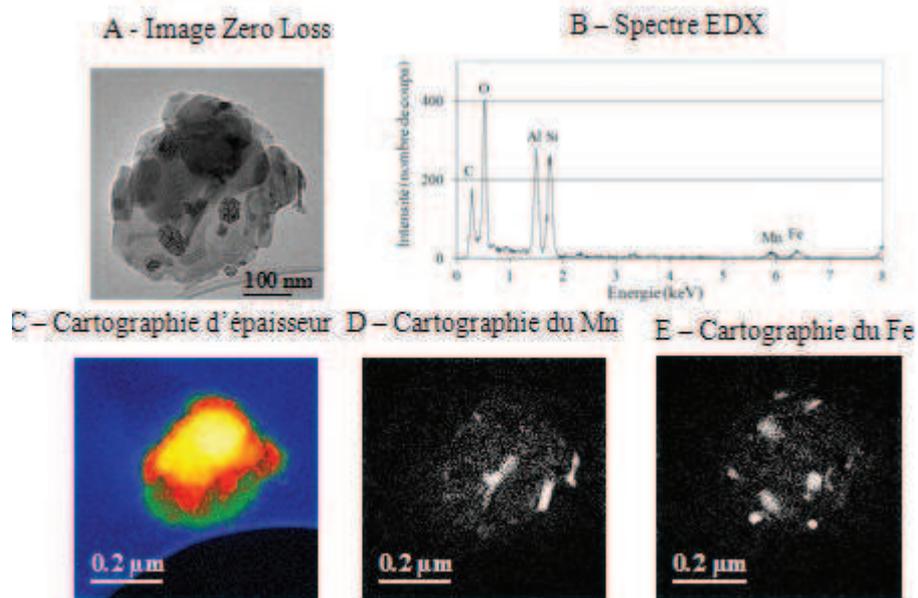


Figure 119 : Images EFTEM et spectres EDS de particules contenant des métaux, typiquement rencontrées dans les échantillons collectés dans l'environnement immédiat, en aval du site industriel, pour la journée du 21 mai 2010 (A- Image « Zero loss », B- spectre EDS, C-Cartographie d'épaisseur, D- Cartographie du Mn, E- Cartographie du Fe)

17 juin 2010 – Aval 1 - 750m



17 juin 2010 – Aval 2 - 1550m

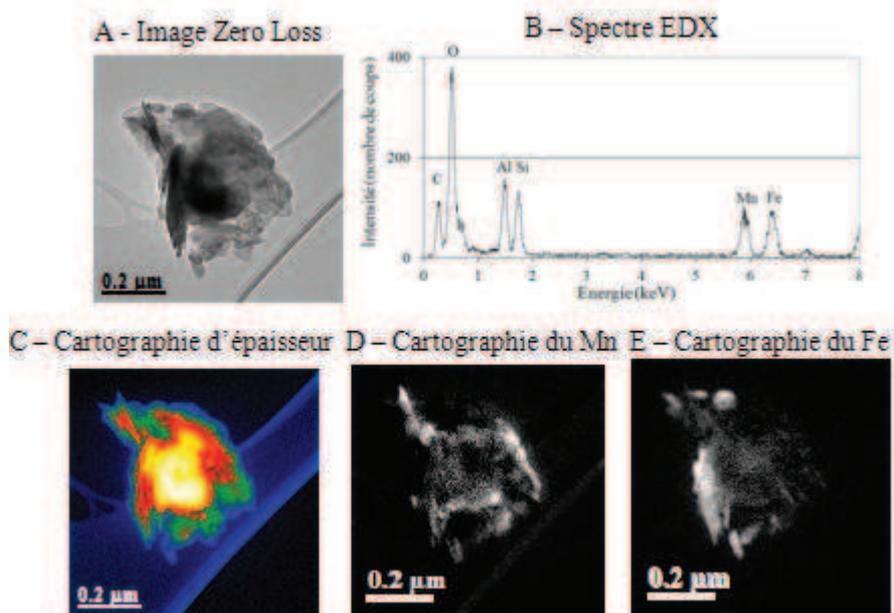
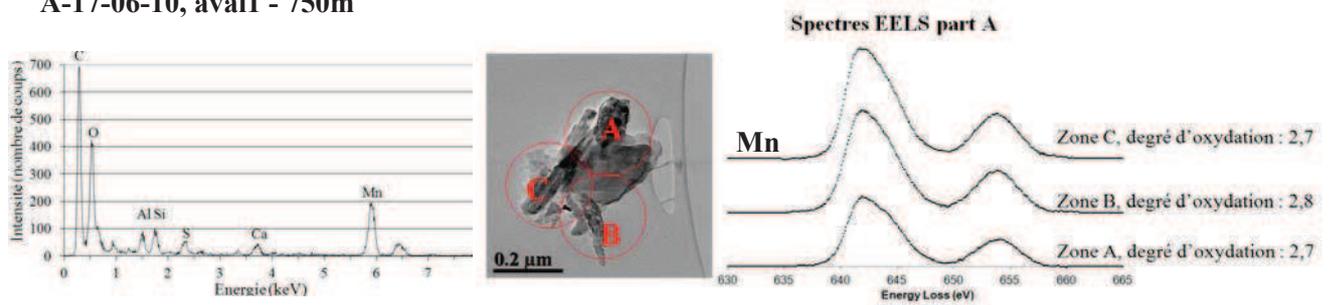


Figure 120 : Images EFTEM et spectres EDS de particules contenant des métaux, typiquement rencontrées dans les échantillons collectés dans l'environnement immédiat, en aval du site industriel, pour la journée du 17 juin 2010 (A- Image « Zero loss », B- spectre EDS, C-Cartographie d'épaisseur, D- Cartographie du Mn, E- Cartographie du Fe)

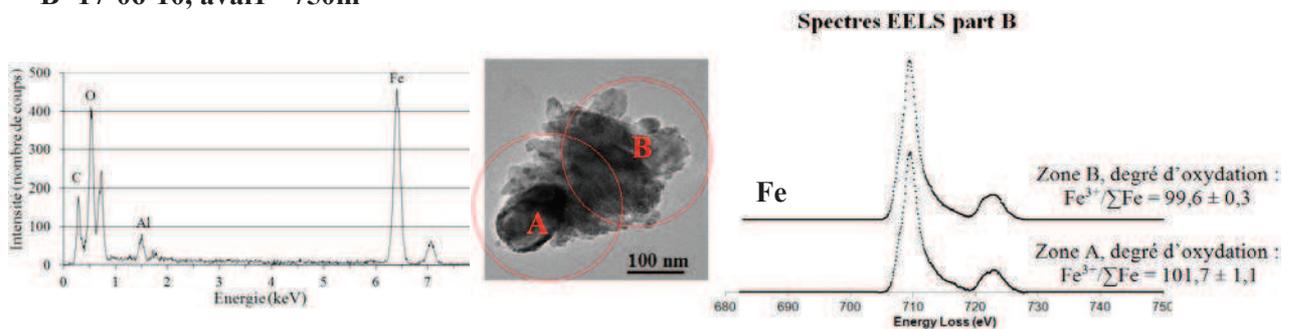
III.2 Spéciation des éléments métalliques

Bien que la distribution spatiale des éléments métalliques soit hétérogène au sein des particules, le degré d'oxydation du manganèse et/ou du fer au sein de ces particules semble homogène pour la majorité des particules analysées à proximité de la source d'émission (aval 1) quel que soit le jour de prélèvement (Figure 121 A, B et C). Cependant, lorsque l'on s'éloigne un peu plus (aval 2), ces particules contiennent parfois des éléments métalliques avec une distribution hétérogène de leur degré d'oxydation (Figure 121 D et E).

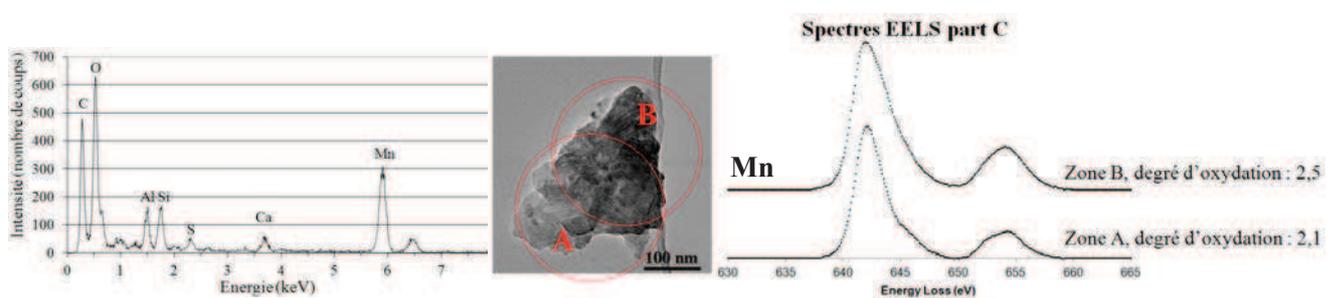
A-17-06-10, aval1 - 750m



B -17-06-10, aval1 - 750m



C-17-06-10, aval1 - 750m



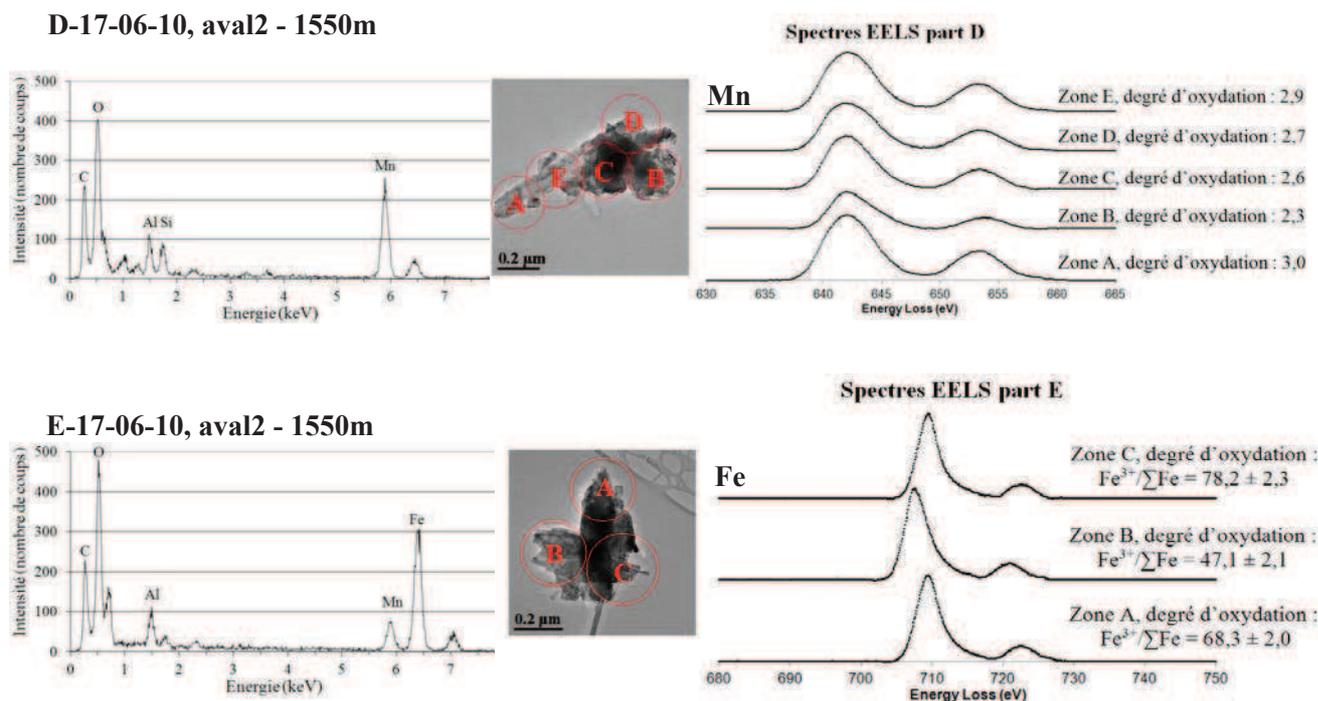
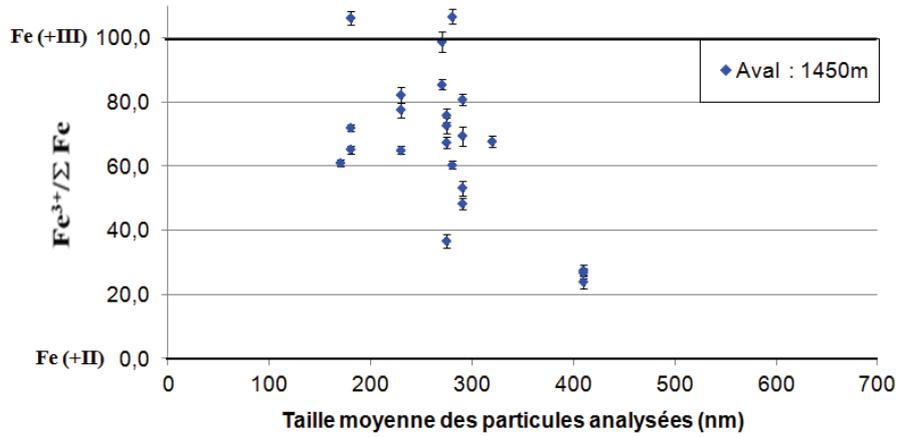


Figure 121 : Degré d'oxydation moyen du manganèse (à partir de la courbe d'étalonnage empirique) et du fer (par combinaison linéaire des spectres de référence) au sein des particules collectées dans l'environnement local

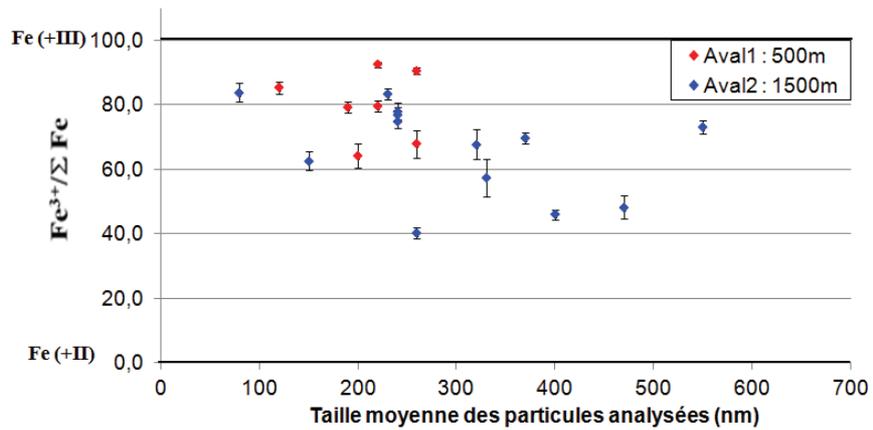
Cette distribution hétérogène de l'état de valence du Mn et/ou du Fe au sein des particules à distance croissante de la source d'émission résulte probablement de l'agglomération de particules contenant des métaux de spéciation variable. Ce phénomène d'agglomération entre les particules émises par le site industriel et celles issues d'autres sources avait déjà été mis en évidence au chapitre 4 - Figure 98. L'association de ces particules contenant des éléments métalliques avec un degré d'oxydation différent conduit à une distribution hétérogène de l'état de valence au sein de la particule ainsi formée.

Les particules contenant du Mn et/ou du Fe retrouvées dans l'environnement proche de l'industriel contiennent majoritairement du Fe de degré d'oxydation intermédiaire ($Fe^{3+}/\Sigma Fe = 69,7 \pm 18,9$) (Figure 122) et du Mn de degré d'oxydation intermédiaire (+II, +III) [$d^{\circ}_{ox}(Mn) = 2,59 \pm 0,51$] (Figure 123) quel que soit le jour de mesures.

A : 18 mai 2010



B : 21 mai 2010



C : 17 juin 2010

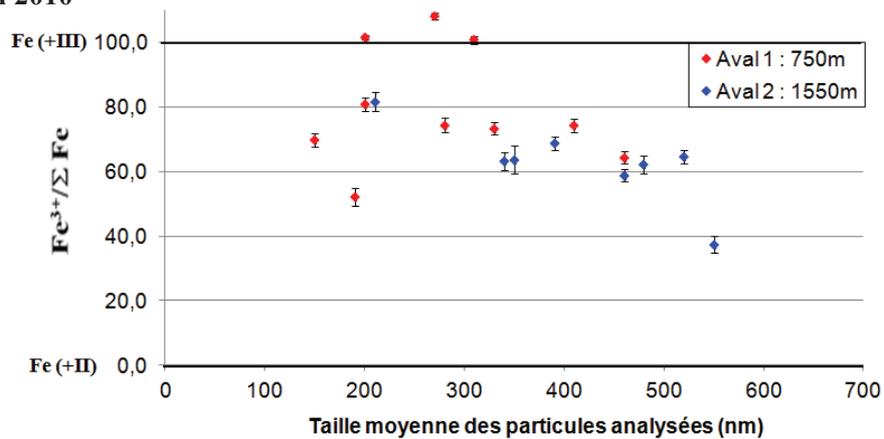
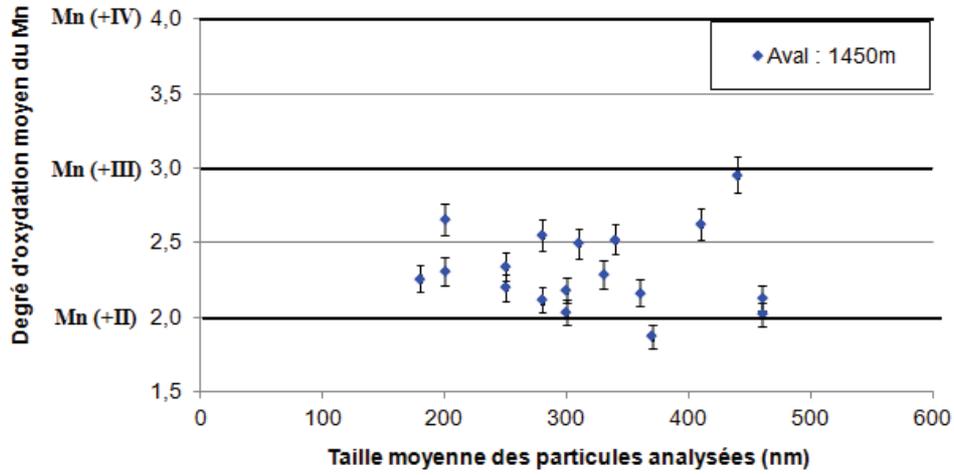
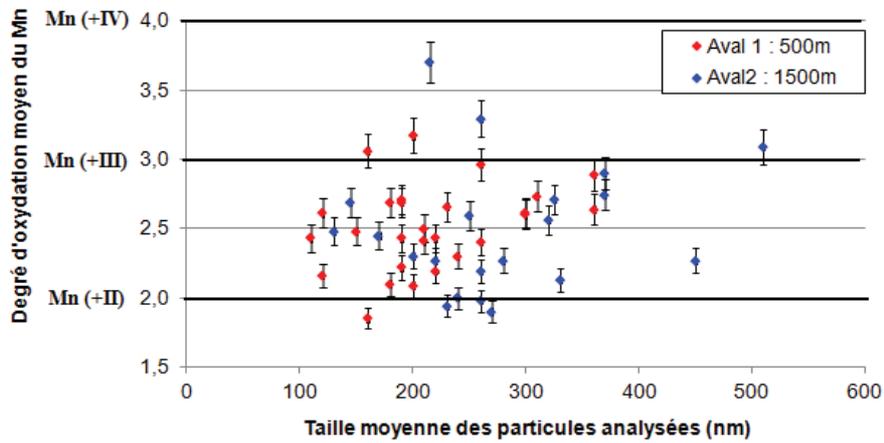


Figure 122 : Degré d'oxydation moyen du fer contenu dans les particules collectées en aval du site industriel pour le A- le 18 mai 2010, B- le 21 mai 2010 et C- le 17 juin 2010

A : 18 mai 2010



B : 21 mai 2010



C : 17 juin 2010

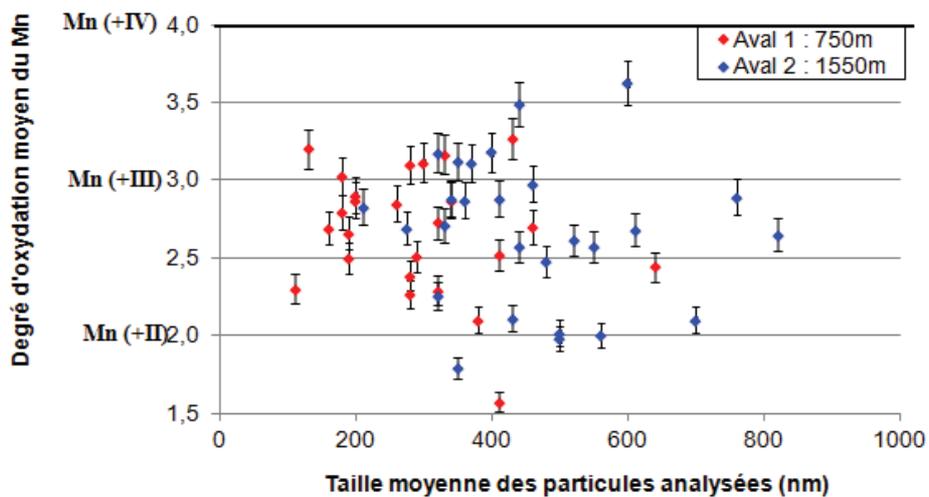


Figure 123 : Degré d'oxydation moyen du manganèse contenu dans les particules collectées en aval du site industriel pour A- le 18 mai 2010, B- le 21 mai 2010 et C- le 17 juin 2010

Ces données sont en accord avec l'état de valence du fer et du manganèse déterminé au sein des particules collectées à la source. De manière générale, les particules les plus fines sont plus oxydées que les particules les plus grosses, tout du moins pour le fer. Cette tendance, déjà observée au sein même des conduits de cheminées, est liée à leur réactivité plus importante.

Par ailleurs, on constate également une abondance relativement importante de particules contenant du manganèse à un degré d'oxydation intermédiaire (+III, +IV). Cette tendance est plus marquée pour la journée de mesures du 17 juin 2010 (Figure 123 C). Des particules contenant du manganèse à ce degré d'oxydation avaient très peu été observées dans les échantillons « source ».

Cette tendance reste cependant faible et aucune évolution importante du degré d'oxydation du fer ou du manganèse contenu au sein des particules d'origine industrielle dans l'environnement proche de l'émissaire (quelques milliers de mètres) n'a été observée. Ceci s'explique par les temps de résidence atmosphérique extrêmement court des particules collectées qui ne permettent pas d'observer des évolutions liées à des réactions d'oxydation ou de réduction des aérosols atmosphériques.

De manière générale, le Fe(III) est dominant au sein des aérosols atmosphériques (Dedik et al., 1992; Kopcewicz and Kopcewicz, 2001, 2003) alors que le Mn est retrouvé sous ses trois formes majoritaires (+II), (+III) et (+IV) dans la matière particulaire urbaine (Huggins et al., 2000). Néanmoins, celui-ci se trouve principalement sous sa forme Mn(II) à proximité des sources d'émissions telles que les moteurs de véhicules diesel (Huggins et al., 2000) ou les complexes métallurgiques (Antonini et al., 2006; Ledoux et al., 2006).

IV. Conclusion

Très peu d'études s'intéressent aujourd'hui à l'évolution du degré d'oxydation des éléments métalliques dans l'atmosphère en raison du manque de techniques capables de renseigner ces paramètres.

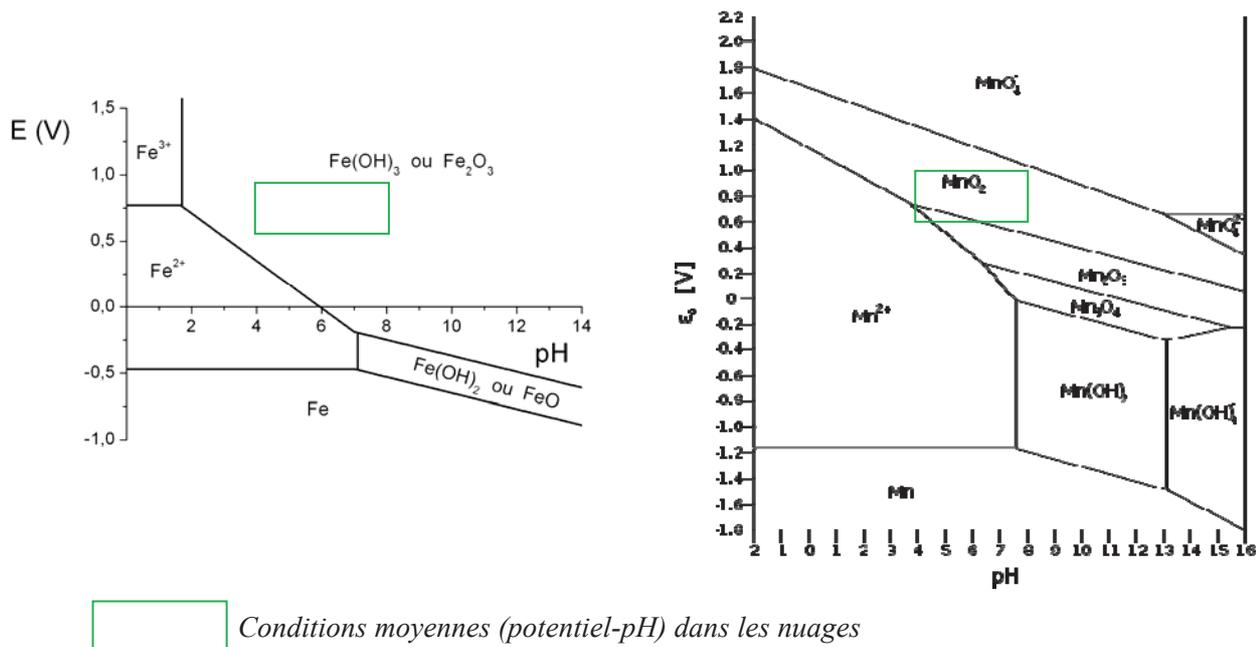
Le site industriel étudié est spécialisé dans la production d'un l'alliage de ferromanganèse. Le fer et le manganèse sont donc les principaux éléments métalliques émis par la source. Le fer ne possède que deux états d'oxydation Fe(II) et Fe(III) tandis que le manganèse de

configuration électronique $[\text{Ar}]4s^23d^5$ peut perdre jusqu'à 7 électrons et atteindre le degré d'oxydation +VII. Néanmoins, seuls trois états de valence sont retrouvés dans la nature, à savoir Mn(II), Mn(III) et Mn(IV) (Loomer et al., 2007; Zhang et al., 2010a).

Au cours de cette étude, la détermination de la spéciation du fer et du manganèse au sein de ces particules métalliques a été appréhendée par TEM-EELS. Les résultats obtenus ont permis de rendre compte d'une évolution de la spéciation des métaux (Fe et Mn) au sein même des conduits de cheminées. Les particules métalliques sont émises par des procédés industriels à haute température, qui favorisent des réactions d'oxydation via des processus gaz/particules (vraisemblablement essentiellement avec les NO_x). Les particules les plus fines, ayant une surface spécifique plus importante sont alors associées à des degrés d'oxydation plus élevés. Une fois rejetées dans l'atmosphère, aucune évolution significative globale de la spéciation des métaux au sein de ces particules n'a été observée à l'échelle spatiale et donc temporelle de l'étude. En effet, les particules collectées ont des temps de résidence atmosphérique extrêmement court, de l'ordre de quelques minutes, qui ne sont donc pas suffisants pour observer des réactions d'oxydation ou de réduction pouvant concerner l'ensemble de la matière particulaire.

Toutefois, à l'échelle individuelle, l'oxydation de certaines particules contenant du manganèse a été constatée et des phénomènes d'agglomération entraînant une hétérogénéité de l'état d'oxydation au sein d'une même particule, ont été confirmés au sein des panaches. Au cours de leur transport atmosphérique sur de longues distances, ces particules sont susceptibles d'évoluer et peuvent être sujettes à de nombreuses réactions d'oxydation et de réduction. Ces mécanismes sont aujourd'hui relativement bien connus pour le fer (Erel et al., 1993; Zhuang et al., 1992) mais la littérature est quasi-inexistante en ce qui concerne le manganèse. Ainsi, elles seraient susceptibles d'évoluer par oxydation photochimique (avec l'ozone par exemple). Une étude menée par Nico *et al.* (2009) a mis en évidence des temps de réaction assez longs par ces mécanismes (10-20 heures), en simulant le vieillissement atmosphérique de particules ultrafines de Fe et de Mn. Ces particules peuvent également évoluer en milieux aqueux, c'est à dire au sein même des nuages ou des brouillards.

La Figure 124 présente les diagrammes potentiel-pH du fer et du manganèse.



Conditions moyennes (potentiel-pH) dans les nuages

Figure 124 : Diagramme potentiel-pH du Fe (gauche) et du Mn (droite) à 25°C pour P=1atm (Skinner and Fitzpatrick, 1992)

Si l'on considère les conditions rencontrées en milieu atmosphérique pollué (potentiel moyen de $0,8 \pm 0,2$ en milieu aqueux oxygéné et $\text{pH} \approx 5$) le Mn se trouve principalement sous sa forme oxydée MnO_2 (+IV) et le Fe sous sa forme (+III) (Figure 124).

Ainsi, de même que le Fe(II) s'oxyde très rapidement dans l'atmosphère pour conduire à la formation de Fe(III), le Mn(II) émis par la source industrielle s'oxydera vraisemblablement au cours de son transport atmosphérique sur de longues distances. Ces réactions d'oxydation dépendent de nombreux paramètres tels que la concentration en aérosols, le pH du milieu ou encore le temps de résidence atmosphérique (Ure and Davidson, 1995). Fonction de ces conditions, le manganèse peut s'oxyder de l'état de valence +II à +IV directement ou passer par un état métastable +III.

CONCLUSION

L'impact des aérosols atmosphériques sur le climat et la santé est maintenant couramment admis. En effet, ils contribuent aux changements climatiques en jouant sur le forçage radiatif, à la modification des régimes de précipitations ou encore à la réduction de la visibilité. Par ailleurs de nombreuses études scientifiques ont démontré le caractère néfaste de ces aérosols atmosphériques sur la santé à court terme (augmentation des hospitalisations) et à plus long terme (morbidity, cancers, maladies cardio-vasculaires...) (Dominici et al., 2006; Ostro et al., 2006). Ces effets vont varier en fonction des caractéristiques physico-chimiques de ces particules telles que leur taille ou leur composition chimique.

Les particules fines sont reconnues aujourd'hui comme polluant majeur de l'atmosphère et de nombreuses directives européennes visent à réduire ces émissions de façon significative. Ainsi, la stratégie thématique sur la pollution atmosphérique de la Commission Européenne (2005) a conduit à un renforcement des exigences en matière de valeurs limites à ne pas dépasser dans l'air ambiant (directive 2008/50/CE). D'autre part, la révision actuelle de la directive des plafonds d'émission (directive 2001/81/CE) devrait conduire à la mise en place de plafonds d'émissions pour les particules fines. Ces priorités ont également été reprises au niveau national puisque le Grenelle de l'Environnement a mené à la publication d'un Plan Particules (juillet 2010) qui fixe des objectifs particulièrement ambitieux en matière de particules fines. Toutefois de nombreuses agglomérations peinent dès à présent à respecter ces normes, comme l'agglomération dunkerquoise où se déroule ce travail. En effet, par rapport aux valeurs « cibles » de concentration maximale en $PM_{2,5}$ préconisées par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) [$10\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'air en moyenne annuelle], l'agglomération dunkerquoise se situe largement au dessus de ce seuil, avec des moyennes trimestrielles comprises entre 15 et $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'air (Atmo, 2010). Ces valeurs « cibles » deviendront par ailleurs valeurs « limites » à ne pas dépasser à partir de 2015 et la réussite de cette politique exige donc de bien identifier et caractériser les sources d'émissions.

Ainsi cette étude s'intègre dans cette problématique. Elle vise à améliorer les connaissances sur les émissions de polluants quittant réellement le périmètre d'un site métallurgique typique du littoral dunkerquois. Dans ce cadre, une collaboration avec l'industriel Vale Manganèse France (VMF) a été établie afin de renseigner sur les caractéristiques physico-chimiques des particules émises par les différents ateliers du site industriel, de la cheminée au champ proche en combinant à la fois des mesures à la source (cheminées) et dans l'environnement immédiat. De plus, bien qu'une partie du procédé émette de manière discontinue (étape de coulée), les émissions de l'ensemble du site industriel sont globalement continues et essentiellement liées au procédé d'agglomération. L'objectif de l'étude est plus précisément de faire progresser la connaissance des processus réactionnels rapides auxquels pourrait être soumise la fraction fine des aérosols industriels. L'originalité de cette étude réside dans l'échelle spatiale du travail : il s'agit d'étudier les phénomènes en champ proche, c'est-à-dire à quelques centaines de mètres des cheminées et autres émissaires, et donc à proximité immédiate de ces sources. Très peu d'études se sont jusqu'à présent intéressées à ces évolutions physico-chimiques rapides en raison de la difficulté de les appréhender avec les outils analytiques classiques.

Deux campagnes de prélèvements et de mesures des particules dans les panaches industriels ont été menées sur le dunkerquois de 2010 à 2012, amenant sur le terrain à la fois des physiciens spécialistes de la dynamique atmosphérique et des chimistes compétents dans la caractérisation des particules atmosphériques. Les contours du panache et la distribution spatiale des aérosols (invisibles à l'œil nu) ont ainsi pu être appréhendés grâce à des mesures optiques par LIDAR (LIght Detection And Ranging). Ces mesures de télédétection ont permis de clairement délimiter les panaches de poussières industrielles et de rendre compte de leur dispersion en fonction de la distance à l'émissaire. L'étude de la distribution granulométrique des particules a été appréhendée par des mesures réalisées à l'aide d'un SMPS et d'un compteur optique de particules (OPC). Des échantillonnages de courte durée (20 minutes) ont été réalisés sur des supports adaptés aux analyses globales de particules (ICP-MS, chromatographie ionique) et aux techniques microanalytiques employées (SEM-EDX, TEM-EELS). Les prélèvements ont été réalisés à distance croissante de la source, ce qui correspondait à des temps de résidence des aérosols atmosphériques allant de 0 à 10 minutes.

L'étude de l'évolution de la distribution granulométrique des particules montre une importante croissance du nombre de particules ultrafines (10-100nm) lors du passage des masses d'air au dessus du site industriel. Deux modes majeurs sont prédominants, l'un centré sur 50-100 nm, caractéristique du mode dits « d'accumulation » et correspondant à des particules primaires probablement émises par le site industriel ; l'autre centré sur 10-50 nm, caractéristique du mode de nucléation correspondant à des particules primaires émises par les procédés industriels à haute température après nucléation ou issues de la formation d'aérosols secondaires au sein même des panaches. Par ailleurs, une importante variabilité temporelle du spectre granulométrique a été observée et semble être liée d'une part à des émissions intermittentes liées au procédé industriel ou aux conditions de dynamique atmosphérique. Les données obtenues par mesures SODAR et LIDAR supposent que des phénomènes tels que les brises de mer ou la présence d'une double structure turbulente de vents atmosphériques sont responsables de l'injection de polluants additionnels dans la couche limite atmosphérique, et donc de l'augmentation de la concentration en nombre du mode « nucléation » pour certains jours de mesures.

Une forte abondance relative de particules métalliques (oxydes de Fe et Mn) au sein des cheminées et dans les panaches a été observée, provenant essentiellement de la matière première utilisée pour le procédé industriel (minerais de manganèse à proportions variables de fer). D'autres composés ont également été identifiés au sein des cheminées et dans les panaches tels que des particules d'aluminosilicates provenant très certainement de la gangue du minerai ou encore des particules de calcite issues des additifs industriels. Par ailleurs, ces particules se trouvent non seulement sous la forme de mélanges externes mais aussi sous la forme de mélange binaire interne : essentiellement des particules mixtes « aluminosilicates-métalliques » mais aussi des particules mixtes « calcite-métalliques » ou « aluminosilicate-calcite ». Par ailleurs, les particules contenant des éléments métalliques (Mn et/ou Fe) sont des particules de forme et de composition chimique hétérogène, constituées de composés purs d'oxydes de manganèse et/ou de fer et fréquemment de composés d'aluminosilicates avec une composition chimique stable ($Si/Al = 1$). De plus, l'étude de la spéciation (degré d'oxydation) des métaux constituant ces particules nous indique que le manganèse se trouve initialement à un degré d'oxydation intermédiaire (+II, +III) ce qui est en accord avec la réduction du minerai (Mn +IV) au cours du procédé industriel. De plus, le fer émis sous sa forme réduite évolue très rapidement en Fe(III) et ce, au sein même du conduit de cheminées. Cet effet est

d'autant plus marqué pour les particules les plus fines présentant une réactivité plus importante.

Une fois émises dans l'atmosphère, ces particules évoluent très rapidement, dans les toutes premières minutes qui suivent leur émission. Le milieu chaud et riche en polluants que constitue le panache de fumées industrielles est sans doute un milieu propice aux évolutions physico-chimiques de ces particules. En effet, des associations non identifiées à la source sont retrouvées au sein du panache ; par exemple, des particules contenant du Mn et du Fe associées à du carbone résultant probablement de l'adsorption de composés organiques volatils ou de suies à la surface des particules métalliques émises. On observe également l'agglomération de particules métalliques avec des particules d'aluminosilicates pré-existantes dans l'atmosphère. Par ailleurs, aucune évolution significative de la spéciation des métaux au sein de ces particules n'a été observée en environnement proche de l'industriel. Les processus d'oxydation et de réduction, au cours desquels le degré d'oxydation des éléments métalliques évolue, nécessitent des temps de résidence atmosphérique des aérosols beaucoup plus long. De plus, ces réactions d'inter-conversion du degré d'oxydation seront sans doute fortement dépendantes des conditions atmosphériques (pH, humidité,...). Ces nouvelles particules de composition chimique et d'état de mélange différents modifient les propriétés physico-chimiques des aérosols atmosphériques et affectent donc leur temps de résidence dans l'atmosphère ainsi que leur toxicité.

Cette étude a donc permis d'améliorer les connaissances sur les caractéristiques physico-chimiques des particules fines émises par un site métallurgique, spécialisé dans la production de l'alliage de ferromanganèse et représentatif de la zone industrielle de Dunkerque. La combinaison de mesures en amont et en aval de la source industrielle nous a permis de déterminer une signature distincte des émissions de l'industriel étudié en termes de distribution granulométrique et de composition chimique. Par ailleurs, l'étude de l'état de mélange des particules à la source et dans l'environnement immédiat a permis de mettre en évidence des évolutions physico-chimiques rapides de ces particules.

De nos jours, la législation et les normes de qualité de l'air concernant l'émission de particules industrielles portent sur les mesures réalisées au sein des conduits de cheminées. Cependant, comme l'illustre cette étude, les particules émises par les procédés industriels

évoluent très rapidement (de l'ordre de quelques minutes) en composition et en taille. A l'avenir, il semblerait donc important que les nouvelles normes législatives portant sur les émissions industrielles prennent en compte de telles évolutions, en contrôlant par exemple les émissions en dehors des conduits de cheminées en bordure du site industriel. Par ailleurs, la détermination de l'évolution des différents paramètres physico-chimiques tels que la taille et la composition chimique des particules permet aux toxico-chimistes de mieux rendre compte de l'impact de ces particules sur l'environnement et la santé.

Afin de compléter cette étude, il serait nécessaire de quantifier la cinétique de ces phénomènes en travaillant, par exemple, sur des particules modèles dans les conditions de température et d'humidité que l'on rencontre au sein des cheminées. Par ailleurs, il serait également intéressant de ne pas seulement renseigner les caractéristiques physico-chimiques des particules fines émises à proximité des sources industrielles mais aussi de renseigner sur celles de leurs précurseurs gazeux. Ce sera un des objectifs notamment de l'étude menée dans le cadre du projet Nano-Indus, financé par l'ADEME en 2011-2013.

REFERENCES

- Adachi, K., Buseck, P.R., 2008. Internally mixed soot, sulfates, and organic matter in aerosol particles from Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8, 6469-6481.
- Ahn, Y.C., Lee, J.K., 2006. Physical, chemical, and electrical analysis of aerosol particles generated from industrial plants. *Aerosol Science* 37, 187-202.
- Aikawa, M., Hiraki, T., Eiho, J., 2008. Study on the acidification and pollution of precipitation based on a data set collected on a 0.5-mm precipitation basis. *Atmospheric Environment* 42, 7043-7049.
- Alleman, L.Y., Lamaison, L., Perdrix, E., Robache, A., Galloo, J.C., 2010. PM₁₀ metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone. *Atmospheric Research* 96, 612-625.
- Allen, A.G., Harrison, R., Erismann, J.W., 1989. Field measurements of the dissociation of ammonium nitrate and ammonium chloride aerosols. *Atmospheric Environment* 23, 1591-1599.
- Almeida, S.M., Pio, C.A., Freitas, M.C., Reis, M.A., Trancoso, M.A., 2005. Source apportionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area at the Western European Coast. *Atmospheric Environment* 39, 3127-3138.
- Andreae, M.O., Rosenfeld, D., 2008. Aerosol-cloud-precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols. *Earth-Science Reviews* 89, 13-41.
- Anschutz, P., Dedieu, K., Desmazes, F., Chaillou, G., 2005. Speciation, oxidation state and reactivity of particulate manganese in marine sediments. *Chemical Geology* 218, 265-279.
- Antonini, J., Santamaria, A., Jenkins, N., Albin, E., Lucchini, R., 2006. Fate manganese associated with the inhalation of welding fumes : Potential neurological effects. *Neurotoxicology* 27, 304-310.
- Artinano, B., Salvador, P., Alonso, D., Querol, X., Alastuey, A., 2003. Anthropogenic and natural influence on the PM₁₀ and PM_{2.5} aerosol in Madrid (Spain). Analysis of high concentration episodes. *Environmental Pollution* 125, 453-465.
- Atkinson, D., Massoli, P., Neill, N., Quinn, P.K., Brooks, S.D., Lefter, B., 2010. Comparison of in situ and columnar aerosol spectral measurements during TexAQS-GoMACCS 2006: testing parameterizations for estimating aerosol fine mode properties. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 51-61.
- Atmo, N.-P.d.C., 2010. L'air des beffois : Bulletin d'information sur la qualité de l'air en Nord- Pas de Calais. Numéro 22, 16 pages.
- Banic, C., Leaitch, W.R., Strawbridge, K., Tanabe, R., Wong, H., Gariépy, C., Simonetti, A., Nejedly, Z., Campbell, J.L., Lu, J., Skeaff, J., Paktunc, D., MacPherson, J.I., Daggupaty, S., Geonac'h, H., Chatt, A., Lamoureux, M., 2006. The physical and chemical evolution of aerosols in smelter and power plant plumes: an airborne study. *Geochemistry-Exploration Environment Analysis* 6, 111-120.
- Bates, T.S., Quinn, P.K., Coffman, D., Schulz, K., Covert, D.S., Johnson, J.E., Williams, E.J., Lerner, B.M., Angevine, W.M., Tucker, S.C., Brewer, W.A., Stohl, A., 2008. Boundary layer aerosol chemistry during TexAQS/GoMACCS 2006: Insights into aerosol sources and transformation processes. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 113.

- Bennett, M., 1995. A lidar study of the limits to buoyant plume rise in a well-mixed boundary layer. *Atmospheric Environment* 29, 2275-2288.
- Berlinger, B., Naray, M., Zaray, G., 2007. Comparison of different sampling heads applied for investigation of welding fume. *Microchemical Journal* 85, 25-30.
- Boubel, R., Fox, D., Turner, B., Stern, A., 1994. Chp 12 : Atmospheric chemistry, in: press, A. (Ed.), *Fundamentals of air pollution*, 3 ed, pp. 165-177.
- Boucher, O., 2007. Le double jeu des aérosols. *La Recherche* 414, 40-43.
- Boucher, O., Haigh, J., Haywood, J., Myhre, G., Nakajima, T., Shi, G., Solomon, S., 2001. chp 6 : Radiative forcing of climate change, in: Houghton, J.T., Ding, Y., Griggs, D.J., Noguer, M., Van der Linden, P.J., Dai, X., Maskelle, K., Johnson, C.A. (Eds.), *Intergovernmental panel on climate change*. Cambridge University Press, Cambridge, p. 873 pages.
- Bouchoux, G., Sablier, M., 2005. Spectrométrie de masse : principe et appareillage, in: Buisine, M. (Ed.), *mesure-Analyses. Les techniques de l'ingénieur*, p. 32 pages.
- Boulon, J., Sellegri, K., Venzac, H., Picard, D., Weingartner, E., Wehrle, G., Coen, M., Büttikofer, R., Flückiger, E., Baltensperger, U., Laj, P., 2010. New particle formation and ultrafine charged aerosol climatology at a high altitude site in the Alps. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 9333-9349.
- Boyd, P.W., Jickells, T., Law, C.S., Blain, S., Boyle, E.A., Buesseler, K.O., Coale, K.H., Cullen, J.J., de Baar, H.J.W., Follows, M., Harvey, M., Lancelot, C., Lévassieur, M., Owens, N.P.J., Pollard, R., Rivkin, R.B., Sarmiento, J., Schoemann, V., Smetacek, V., Takeda, S., Tsuda, A., Turner, S., Watson, A.J., 2007. Mesoscale iron enrichment experiments 1993-2005: Synthesis and future directions. *Science* 315, 612-617.
- Brock, C., Trainer, M., Ryerson, T., Neuman, J., Parrish, D., Holloway, J., Nicks, D., Frost, G., Hübler, G., Fehsenfeld, F., Wilson, J., Reeves, J., Lafleur, B., Hilbert, H., Atlas, E., Donnelly, S., Schauffler, S., Stroud, V., Wiedinmyer, C., 2003. Particle growth in urban and industrial plumes in Texas. *J. Geophys. Res.* 108, 4111.
- Brock, C., Washenfelder, R., Trainer, M., Ryerson, T., Wilson, J., Reeves, J., Huey, G., Holloway, J., Parrish, D., Hübler, G., Fehsenfeld, F., 2002. Particle growth in the plumes of coal-fired power plants. *Journal of Geophysical Research* 107, doi : 10.1029/2001JD001062.
- Brydson, R., 2000. A brief review of quantitative aspects of electron energy loss spectroscopy and imaging. *Materials Science and Technology* 16, 1187-1198.
- Buonanno, G., Ficco, G., Stabile, L., 2009. Size distribution and number concentration of particles at the stack of a municipal waste incinerator. *Waste Management* 29, 749-755.
- Buonanno, G., Anastasi, P., Di Iorio, F., Viola, A., 2010a. Ultrafine particle apportionment and exposure assessment in respect of linear and point sources. *Atmospheric Pollution Research* 1, 36-43.
- Buonanno, G., Stabile, L., Avino, P., Vanoli, R., 2010b. Dimensional and chemical characterization of particles at a downwind receptor of a waste-to-energy plant. *Waste Management* 30, 1325-1333.
- Buseck, P.R., Adachi, K., 2008. Nanoparticles in the atmosphere. *Elements* 4, 389-394.
- Byrd, T., Stack, M., Furey, A., 2010. The assessment of the presence and main constituents of particulate matter ten microns (PM10) in Irish, rural and urban air. *Atmospheric Environment* 44, 75-87.
- Bzdek, B.R., Johnston, M.V., 2010. New Particle Formation and Growth in the Troposphere. *Analytical Chemistry* 82, 7871-7878.
- Cachier, H., Aulagnier, F., Sarda, R., Gautier, F., Masclet, P., Besombes, J.L., Marchand, N., Despiau, S., Croci, D., Mallet, M., Laj, P., Marinoni, A., Deveau, P.A., Roger, J.C., Putaud, J.P., Van Dingenen, R., Dell'Acqua, A., Viidanoja, J., Santos, S.M.D., Liousse, C., Cousin, F., Rosset, R., Gardrat, E.,

- Galy-Lacaux, C., 2005. Aerosol studies during the ESCOMPTE experiment: an overview. *Atmospheric Research* 74, 547-563.
- Calvert, C.C., Brown, A., Brydson, R., 2005. Determination of the local chemistry of iron in inorganic and organic materials. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 143, 173-187.
- Camata, R., Atwater, H., Flagan, R., 2001. Space-charge effects in nanoparticle processing using the differential mobility analyzer. *Aerosol Science* 32, 583-599.
- Caudron, E., Pradeau, D., 2010. Chromatographie ionique minérale : Phases stationnaires et méthodes de séparation, in: Biusine, M. (Ed.), *Mesures et Analyses. Les Techniques de l'ingénieur*, p. 10 pages.
- Cave, L., Al, T., Loomer, D., Cogswell, S., Weaver, L., 2006. A STEM/EELS method for mapping iron valence ratios in oxide minerals. *Micron* 37, 301-309.
- Chang, M.B., Huang, C.K., Wu, H.T., Lin, J.J., Chang, S.H., 2000. Characteristics of heavy metals on particles with different sizes from municipal solid waste incineration. *Journal of Hazardous Materials* 79, 229-239.
- Charron, A., Birmili, W., Harrison, R.M., 2007. Factors influencing new particle formation at the rural site, Harwell, United Kingdom. *Journal of Geophysical Research* 112, doi:10.1029/2007JD008425.
- Chen, Y., Shah, N., Huggins, F.E., Huffman, G.P., Linak, W.P., Andrew Miller, C., 2004. Investigation of primary fine particulate matter from coal combustion by computer-controlled scanning electron microscopy. *Fuel Processing Technology* 86, 743-761.
- Chen, Y.Z., Shah, N., Huggins, F.E., Huffman, G.P., 2005. Characterization of ambient airborne particles by energy-filtered transmission electron microscopy. *Aerosol Science & Technology* 39, 509-518.
- Choël, M., Deboudt, K., Flament, P., 2010. Development of Time-Resolved description of aerosol properties at the particle scale during an episode of industrial pollution plume. *Water Air and Soil Pollution* 209, 93-107.
- Choël, M., Deboudt, K., Flament, P., Aimoz, L., Mériaux, X., 2007. Single-particle analysis of atmospheric aerosols at Cape Gris-Nez, English Channel: Influence of steel works on iron apportionment. *Atmos. Environ.* 41, 2820-2830.
- Choël, M., Deboudt, K., Flament, P., Lecornet, G., Perdrix, E., Sobanska, S., 2006. Fast evolution of tropospheric Pb- and Zn-rich particles in the vicinity of a lead smelter. *Atmospheric Environment* 40, 4439-4449.
- Choël, M., Deboudt, K., Osán, J., Flament, P., Van Grieken, R., 2005. Quantitative determination of low-Z elements in single atmospheric particles on boron substrates by automated scanning electron microscopy-energy-dispersive X-ray spectrometry. *Analytical Chemistry* 77, 5686-5692.
- Chou, C., Lee, C., Chen, W.H., Chang, S., Chen, T., Lin, C., Chen, J., 2007. Lidar observations of the diurnal variations in the depth of urban mixing layer: a case study on the air quality deterioration in Taipei, Taiwan. *Science of the Total Environment* 374, 156-166.
- Chu, B., Hao, J., Takekawa, H., Li, J., Wang, K., Jiang, J., 2012. The remarkable effect of FeSO₄ seed aerosols on secondary organic aerosol formation from photooxidation of pinene/NO_x and Toluene/NO_x. *Atmospheric Environment* 55, 26-34.
- CITEPA, 2011. Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France - Séries sectorielles et analyses étendues. Rapport national d'inventaires, Paris, p. 328.
- Clarke, A.G., Radojevic, M., 1984. Oxidation Rates of SO₂ in Sea-Water and Sea-Salt Aerosols. *Atmospheric Environment* 18, 2761-2767.
- Curtius, J., 2006. Nucleation of atmospheric aerosol particles. *C.R. Physique* 7, 1027-1045.

- Daggupaty, S.M., Banic, C.M., Cheung, P., Ma, J.M., 2006. Numerical simulation of air concentration and deposition of particulate metals around a copper smelter in northern Quebec, Canada. *Geochemistry-Exploration Environment Analysis* 6, 139-146.
- Dall'Osto, M., Thorpe, A., Beddows, D.C., Harrison, R.M., Barlow, J.F., Dunbar, T., Williams, P.I., Coe, H., 2011. Remarkable dynamics of nanoparticles in the urban atmosphere. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 6623-6637.
- Daulton, T., Little, B., 2006. Determination of chromium valence over the range Cr(0)-Cr(VI) by electron energy loss spectroscopy. *ultramicroscopy* 106, 561-573.
- Davoisne, C., Leroux, H., 2006. Structural and compositional modifications of fayalite Fe₂SiO₄ under electron irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 243, 371-376.
- de Baar, H.J.W., de Jong, J.T.M., Bakker, D.C.E., Löscher, B.M., Veth, C., Bathmann, U., Smetacek, V., 1995. Importance of iron for plankton blooms and carbon dioxide drawdown in the Southern Ocean. *Nature* 373, 412-415.
- Dedik, A.N., Hoffmann, P., Enslin, J., 1992. Chemical characterization of iron in atmospheric aerosols. *Atmospheric Environment Part a-General Topics* 26, 2545-2548.
- Delmas, R., Mégie, G., Peuch, V., 2005. *Physique et chimie de l'atmosphere*, Paris, France, 639 pages
- Demokritou, P., Lee, S., Ferguson, S., Koutrakis, P., 2004. A compact multistage (cascade) impactor for the characterization of atmospheric aerosols. *Aerosol Science* 35, 281-299.
- Dionex, 2009. Micromembrane suppressor 300 4mm. Dionex Corporation, p. 30 pages.
- Dominici, F., Peng, R., Bell, M., Pham, L., McDermott, A., Zeger, S., Samet, J., 2006. Fine particulate air pollution and hospital admission for cardiovascular and respiratory diseases. *JAMA* 295, 1127-1134.
- Donaldson, K., Brown, D.M., Mitchell, C., Dineva, M., Beswick, P.H., Gilmour, P., MacNee, W., 1997. Free radical activity of PM₁₀: Iron-mediated generation of hydroxyl radicals. *Environmental Health Perspectives* 105, 1285-1289.
- DREAL, 2009. *L'industrie au regard de l'environnement en Nord Pas de Calais*.
- Duce, R.A., Liss, P.S., Merrill, E.L., Atlas, E.L., Buat Menard, P., Hicks, B.B., Miller, J.M., Prospero, J.M., Arimoto, R., Church, T.M., Ellis, W., Galloway, J.N., Hansen, L., Jickells, T.D., Knapp, A.H., Reinhardt, K.H., Schneider, B., Soudine, A., Tokos, J.J., Tsunogai, S., Wollast, R., Zhou, M., 1991. The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Global Biogeochemical Cycles* 5, 193-259.
- Egerton, R.F., 2009. *Electron Energy Loss Spectroscopy in the TEM*. *Reports on Progress in Physics* 72, 1-25.
- Elihn, K., Berg, P., 2009. Ultrafine Particle Characteristics in Seven Industrial Plants. *Annals of Occupational Hygiene* 53, 475-484.
- Erel, Y., Pehkonen, S.O., Hoffmann, M.R., 1993. Redox Chemistry of Iron in Fog and Stratus Clouds. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 98, 18423-18434.
- Estrade, S., Yedra, L., Lopez-Ortega, A., Estrader, M., Salazar-Alvarez, G., Baro, M., Nogues, J., Peiro, F., 2011. Distinguishing the core from the shell in MnOx/MnOy and FeOx/MnOx core/shell nanoparticles through quantitative electron energy loss spectroscopy (EELS) analysis. *Micron* doi:10.1016/j.micron.2011.04.002.
- Evans, D.E., Heitbrink, W.A., Slavin, T.J., Peters, T.M., 2008. Ultrafine and Respirable particles in an automotive grey iron foundry. *Ann. Occup. Hyg.* 52, 9-21.
- Ferge, T., Maguhn, J., Felber, H., Zimmermann, R., 2004. Particle collection efficiency and particle re-entrainment of an electrostatic precipitator in a sewage sludge incineration plant. *Environmental Science & Technology* 38, 1545-1553.

- Fernandez-Camacho, R., Rodriguez, S., de la Rosa, J., Sanchez de la Campa, A., Viana, M., Alastuey, A., Querol, X., 2010. Ultrafine particle formation in the inland sea breeze airflow in southwest Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 9615-9630.
- Finkele, K., Hacker, J.M., Kraus, H., Byron-Scott, R., 1995. A complete sea-breeze circulation cell derived from aircraft observations. *Boundary-Layer Meteorol* 73, 299-317.
- Finlayson-Pitts, B., Pitts, J., 1999. *Upper and lower atmosphere*, London, 969 pages
- Flynn, M.R., Susi, P., 2009. Neurological risks associated with manganese exposure from welding operations--a literature review. *Int J Hyg Environ Health* 212.
- Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Bernsten, T., Betts, R., Fahey, D., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D.C., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., Raga, G., Schultz, M., Van Dorland, R., 2007. Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing, in: Nakajima, T., Ramanathan, V. (Eds.), *Intergovernmental Panel on Climate Change*, p. 106.
- Frank, B., Saltiel, S., Hogrefe, O., Grygas, J., Lala, G., 2008. Determination of mean particle size using the electrical aerosol detector and the condensation particle counter: comparison with the scanning mobility particle sizer. *Aerosol Science* 39, 19-29.
- Frere, S., Roussel, I., Bonnefoy, B., Maramotti, I., Moch, A., 2005. Représentation et évaluation de la pollution atmosphérique dans l'agglomération de Dunkerque. APPA (Association pour la Prévention de la Pollution Atmosphérique), Loos, p. 7 pages.
- Friedli, H.R., Radke, L.F., Lu, J.Y., Banic, C.M., Leitch, W.R., MacPherson, J.I., 2003. Mercury emissions from burning of biomass from temperate North American forests: laboratory and airborne measurements. *Atmospheric Environment* 37, 253-267.
- Gao, J., Wang, T., Zhou, X., Wu, W., Wang, W., 2009. Measurement of aerosol number size distributions in the Yangtze River Delta in China: Formation and growth of particles under polluted conditions. *Atmospheric Environment* 43, 829-836.
- Garcia, O.E., Exposito, F.J., Diaz, J.P., Diaz, A.M., 2011. Radiative forcing under mixed aerosol conditions. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 116.
- Garvie, L., Buseck, P., 1998. Ratios of ferrous to ferric iron from nanometre-sized areas in minerals. *Nature* 396, 667-670.
- Gasparini, R., Li, R., Collins, D., 2004. Integration of size distributions and size-resolved hygroscopicity measured during the Houston Supersite for compositional categorization of the aerosol. *Atmospheric Environment* 38, 3285-3303.
- George, I.J., Abbatt, J.P.D., 2010. Chemical evolution of secondary organic aerosol from OH-initiated heterogeneous oxidation. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 5551-5563.
- Gerome, S., 2007. Stage ICP-MS. Varian, Uls.
- Geys, J., Coenegrachts, L., Vercammen, J., Engelborghs, Y., Nemmar, A., Nemery, B., Hoet, P., 2006. In vitro study of the pulmonary translocation of nanoparticles: A preliminary study. *Toxicology Letters* 160, 218-226.
- Gieré, R., Smith, K., Blackford, M., 2006. Chemical composition of fuels and emissions from a coal + tire combustion experiment in a power station. *Fuel* 85, 2278-2285.
- Goss, K.-U., Eisenreich, S.J., 1997. Sorption of volatile organic compounds to particles from a combustion source at different temperatures and relative humidities. *Atmospheric Environment* 31, 2827-2834.
- Grgic, I., Dovzan, A., Hudnik, V., 1996. The role of atmospheric aerosols in SO₂ oxidation : catalytic effect of iron in the presence of organic ligands. *Journal of Aerosol Science* 27, S657-S658.
- Grimm, 2010. Technical specifications Portable Aerosol Spectrometer Model 1.109.

- Hamed, A., Joutensaari, J., Mikkonen, S., Sogacheva, L., Dal Maso, M., Kulmala, M., Cavalli, F., Fuzzi, S., Facchini, M., Decessari, S., Mircea, M., Lehtinen, K., Laaksonen, A., 2007. Nucleation and growth of new particles in Po Valley, Italy. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 355-376.
- Handy, R., Jackson, M., Robinson, G., Lafreniere, M., 2006. The measurement of ultrafine particles: a pilot study using a portable particle counting technique to measure generated particles during a micromachining process. *J Mater Eng Perform* 15, 172-177.
- Heim, M., Mullins, B., Umhauer, H., Kasper, G., 2008. Performane evaluation of three optical particle counters with an efficient multimodal calibration method. *Aerosol Science* 39, 1019-1031.
- Held, A., Nowak, A., Birmili, W., Wiedensohler, A., Forkel, R., Klemm, O., 2004. Observations of particle formation and growth in a mountainous forest region in central Europe. *Journal of Geophysical Research* 109, doi:10.1029/2004JD005346.
- Hildebrandt, L., Kostenidou, E., Mihalopoulos, N., Worsnop, D.R., Donahue, N.M., Pandis, S.N., 2010. Formation of highly oxygenated organic aerosol in the atmosphere: Insights from the Finokalia Aerosol Measurement Experiments. *Geophysical Research Letters* 37, doi:10.1029/2010GL045193.
- Hoening, M., De Kersabiec, A.M., 1989. Atomisation électrothermique en spectrométrie d'absorption atomique. Masson, Paris, 296 pages
- Holmen, B., James, T., Ashbaugh, L., Flocchini, R., 2001. Lidar-assisted measurement of PM₁₀ emissions from agricultural tilling in california's San Joaquin Valley- Part I: lidar. *Atmospheric Environment* 35, 3251-3264.
- Holmes, C.W., Miller, R., 2004. Atmospherically transported elements and deposition in the Southeastern United States: local or transoceanic? *Applied Geochemistry* 19, 1189-1200.
- Holmes, N.S., 2007. A review of particle formation events and growth in the atmosphere in the various environments and discussion of mechanistic implications. *Atmospheric Environment* 41, 2183-2201.
- Hoornaert, S., 2000. Chemical characterisation of atmospheric aerosols: application in the context of air pollution and global climatic change, Department of Chemistry. University of Antwerp.
- Horvath, H., 1995. Estimation of the average visibility in central Europe. *Atmospheric Environment* 29, 241-246.
- Huang, C., Lin, Y., 2010. Influence of substrate porosity and thickness on the collection efficiency of an impactor stage. *Journal of Aerosol Science* 41, 364-372.
- Huang, H., Tu, J., L., H., Hua, M., Liao, Q., Feng, J., Weng, Z., Huang, G., 2009. Multivariate analysis of trace element concentrations in atmospheric deposition in the Yangtze River Delta, East China. *Atmospheric Environment* 43, 5781-5790.
- Huang, K., Zhuang, G., Xu, C., Wang, Y., Tang, A., 2008. The chemistry of the severe acidic precipitation in Shanghai, China. *Atmospheric Research* 89, 149-160.
- Huggins, F.E., Huffman, G.P., Robertson, J.D., 2000. Speciation of elements in NIST particulate matter SRMs 1648 and 1650. *Journal of Hazardous Materials* 74, 1-23.
- Hung, P., Lo, W., Chi, K., Chang, S., Chang, M., 2011. Reduction of dioxin emission by a multi-layer reactor with bead-shaped activated carbon in simulated gas stream and real flue gas of a sinter plant. *Chemosphere* 82, 72-77.
- Jacobson, M., Seinfeld, J., 2004. Evolution of nanoparticle size and mixing state near the point of emission. *Atmospheric Environment* 38, 1839-1850.
- Jickells, T., An, Z.S., Andersen, K.K., Baker, A.R., Bergametti, G., Brooks, N., Cao, J.J., Boyd, P.W., Duce, R.A., Hunter, K.A., Kawahata, H., Kubilay, N., La Roche, J., Liss, P.S., Mahowald, N.,

- Prospero, J.M., Ridgwell, A.J., Tegen, I., Torres, R.J., 2005. Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry and climate. *Science* 308, 67-71.
- Jung, C., Park, S., Kim, Y.P., 2006. Size distribution of polydispersed aerosols during condensation in the continuum regime : Analytical approach using the lognormal moment method. *Aerosol Science* 37, 1400-1406.
- Kandler, K., Benker, N., Bundke, U., Cuevas, E., Ebert, M., Knippertz, P., Rodriguez, S., Schutz, L., Weinbruch, S., 2007. Chemical composition and complex refractive index of Saharan Mineral Dust at Izana, Tenerife (Spain) derived by electron microscopy. *Atmospheric Environment* 41, 8058-8074.
- Kasper, G., 1982. Dynamics and Measurement of Smokes. I Size Characterization of Nonspherical Particles. *Aerosol Science and Technology* 1, 187-199.
- Kauppinen, E., Pakkanen, T., 1990. Coal combustion aerosols: A field study *Environmental Science & Technology* 24, 1811-1818.
- Kerminen, V.M., Pirjola, L., Boy, M., Eskola, A., Teinila, K., Laakso, L., Asmi, A., Hienola, J., Lauri, A., Vainio, V., Lehtinen, K., Kulmala, M., 2000. Interaction between SO₂ and submicron atmospheric particles. *Atmospheric Research* 54, 41-57.
- Kim, S.W., Yoon, S.C., Jefferson, A., Ogren, J.A., Dutton, E.G., Won, J.G., Ghim, Y.S., Lee, I.B., Han, J.S., 2005. Aerosol optical, chemical and physical properties at Gosan, Korea during Asian dust and pollution episodes in 2001. *Atmospheric Environment* 39, 39-50.
- Kittelson, D.B., 1998. Engines and nanoparticles: a review. *Journal of Aerosol Science* 29, 575-588.
- Kleitz, A., Boulaud, D., 1995. Granulométrie des particules en mouvement et des aérosols, in: Buisine, M. (Ed.), *Mesures-Analyses. Les Techniques de l'ingénieur*, p. 28 pages.
- Kopcewicz, B., Kopcewicz, M., 2001. Long-term measurements of iron-containing aerosols by Mössbauer spectroscopy in Poland. *Atmospheric Environment* 35, 3739-3747.
- Kopcewicz, B., Kopcewicz, M., 2003. Mössbauer study of iron-containing atmospheric aerosol in relation to the air pollution. *Geophysical Research Abstracts* 5, 03729.
- Ku, B., Maynard, A., 2005. Comparing aerosol surface-area measurements of monodisperse ultrafine silver agglomerates by mobility analysis, transmission electron microscopy and diffusion charging. *Journal of Aerosol Science* 36, 1108-1124.
- Kuang, C., Riipinen, I., Sihto, S., Kulmala, M., McCormick, A., McMurry, P., 2010. An improved criterion for new particle formation in diverse atmospheric environments. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 8469-8480.
- Kulmala, M., Kerminen, V., 2008. On the formation and growth of atmospheric nanoparticles. *Atmospheric Research* 90, 132-150.
- Kulmala, M., Laakso, L., Lehtinen, K., Riipinen, I., Dal Maso, M., Anttila, T., Kerminen, V., Horrak, U., Vana, M., Tammet, H., 2004a. Initial steps of aerosol growth. *Atmospheric Chemistry and Physics* 4, 2553-2560.
- Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petaja, T., Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V., Birmili, W., McMurry, P., 2004b. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles : a review of observations. *Aerosol Science* 35, 143-176.
- Kumar, P., Robins, A., Vardoulakis, S., Britter, R., 2010. A review of the characteristics of nanoparticles in the urban atmosphere and the prospects for developing regulatory controls. *Atmospheric Environment* 44, 5035-5052.
- Lall, A., Friedlander, S., 2006. On-line measurement of ultrafine aggregate surface area and volume distributions by electrical mobility analysis : I. Theoretical analysis. *Aerosol Science* 37, 260-271.

- Lall, A., Rong, W., Madler, L., Friedlander, S., 2008. Nanoparticle aggregate volume determination by electrical mobility analysis: Test of idealized aggregate theory using aerosol particle mass analyzer measurements. *Aerosol Science* 39, 403-417.
- Lammel, G., Brüggermann, E., Gnauk, T., Müller, K., Neuss, C., Rohrl, A., 2003. A new method to study aerosol source contributions along the tracks of air parcels and its application to the near-ground level aerosol chemical composition in central Europe. *Journal of Aerosol Science* 34, 1-25.
- Ledoux, F., Laversin, H., Courcot, D., Courcot, L., Zhilinskaya, E.A., Puskarić, E., Aboukaïs, A., 2006. Characterization of iron and manganese species in atmospheric aerosols from anthropogenic sources. *Atmospheric Research* 82, 622-632.
- Lee, Y.G., Lee, H.W., Kim, M.S., Choi, C.Y., Kim, J., 2008. Characteristics of particle formation events in the coastal region of Korea in 2005. *Atmospheric Environment* 42, 3729-3739.
- Levdandsky, V., Smolik, J., Moravec, P., 2010. Influence of size effect and foreign gases on formation of nanoparticles. *International communication in Heat and Mass Transfer* 33, 56-60.
- Li, W., Shao, L., 2010. Mixing and water-soluble characteristics of particulate organic compounds in individual urban aerosol particles. *Journal of Geophysical Research* 115, doi:10.1029/2009JD012575.
- Loomer, D., Al, T., Weaver, L., Cogswell, S., 2007. Manganese valence imaging in Mn minerals at the nanoscale using STEM-EELS. *American Mineralogist* 92, 72-79.
- Luo, C., Mahowald, N., Bond, T., Chuang, P.Y., Artaxo, P., Siefert, R., Chen, Y., Schauer, J., 2008. Combustion iron distribution and deposition. *Global Biogeochemical Cycles* 22, doi:10.1029/2007GB002964.
- Lyamani, H., Olmo, F., Alados-Arboledas, L., 2010. Physical and optical properties of aerosols over an urban location in Spain: seasonal and diurnal variability. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 239-254.
- Machemer, S., 2004. Characterization of airborne and bulk particulate from Iron and Steel Manufacturing facilities. *Environmental Science and Technology* 38, 381-389.
- Maguhn, J., Karg, E., Kettrup, A., Zimmermann, R., 2003. On-line analysis of the size distribution of fine and ultrafine aerosol particles in flue and stack gas of a municipal waste incineration plant: Effects of dynamic process control measures and emission reduction devices. *Environmental Science & Technology* 37, 4761-4770.
- Mahowald, N., Jickells, T.D., Baker, A.R., Artaxo, P., Benitez-Nelson, C.R., Bergametti, G., Bond, T.C., Chen, Y., Cohen, D.D., Herut, B., Kubilay, N., Losno, R., Luo, C., Maenhaut, W., McGee, K.A., Okin, G.S., Siefert, R.L., Tsukuda, S., 2008. Global distribution of atmospheric phosphorus sources, concentrations and deposition rates, and anthropogenic impacts. *Global Biogeochemical Cycles* 22.
- Mahowald, N.M., Baker, A.R., Bergametti, G., Brooks, N., Duce, R.A., Jickells, T.D., Kubilay, N., Prospero, J.M., Tegen, I., 2005. Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean. *Global Biogeochemical Cycles* 19.
- Majestic, B.J., Schauer, J.J., Shafer, M.M., 2007. Development of a manganese speciation method for atmospheric aerosols in biologically and environmentally relevant fluids. *Aerosol Science and Technology* 41, 925-933.
- Marple, V.A., Liu, B.Y.H., 1974. Characteristics of laminar jet impactors. *Environmental Science and Technology* 8, 648-654.
- Martley, E., Gulson, B.L., Pfeifer, H.R., 2004. Metal concentrations in soils around the copper smelter and surrounding industrial complex of Port Kembla, NSW, Australia. *Science of the Total Environment*, pp. 113-127.
- Mavliev, R., 2002. Turbulent mixing condensation nucleus counter. *Atmospheric Research* 62, 303-314.

- McMurry, P.H., 2000. A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmospheric Environment* 34, 1959-1999.
- Menad, N., Tayibi, H., Garcia Carcedo, F., Hernandez, A., 2006. Minimization methods for emissions generated from sinter strands: a review. *Journal of cleaner production* 14, 740-747.
- Minguillon, M.C., Querol, X., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2012. Fine and coarse PM composition and sources in rural and urban sites in Switzerland : local or regional pollution? *Science of the Total Environment* doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.04.030.
- Mohan, M., Siddiqui, T.A., 1998. Analysis of various schemes for the estimation of atmospheric stability classification. *Atmospheric Environment* 32, 3775-3781.
- Moore, K.F., Ning, Z., Ntziachristos, L., Schauer, J.J., Sioutas, C., 2007. Daily variation in the properties of urban ultrafine aerosol - Part I: Physical characterization and volatility. *Atmospheric Environment* 41, 8633-8646.
- Morawska, L., Ristovski, Z., Jayaratne, E.R., Keogh, D.U., Ling, X., 2008. Ambient nano and ultrafine particles from motor vehicle emissions: Characteristics, ambient processing and implications on human exposure. *Atmospheric Environment* 42, 8113-8138.
- Moreno, T., Jones, T., Richards, R., 2004. Characterization of aerosol particulate matter from urban and industrial environments : examples from Cardiff and Port Talbot, South Wales, UK. *Science of the Total Environment*, 337-346.
- Moroni, B., Viti, C., 2009. Grain size chemistry and structure of fine and ultrafine particles in stainless steel welding fumes. *Aerosol Science* 40, 938-949.
- Nakane, H., Sasano, Y., 1986. Structure of sea-breeze front revealed by scanning lidar observation. *J. Meteorol. Soc. Jap.* 64, 787-792.
- Nico, P., Kumfer, B., Kennedy, I., Anastasio, C., 2009. Redox dynamics of mixed metal (Mn, Cr, and Fe) ultrafine particles. *Aerosol Science and Technology* 43, 30-70.
- Niemi, J.V., 2007. Characterisation and source identification of pollution episodes caused by long-range transported aerosols, Department of biological and environmental sciences. University of Helsinki, Helsinki, p. 74.
- Noh, Y., Kim, Y.J., Byoung, C., Murayama, T., 2007. Aerosol lidar ratio characteristics measured by a multi-wavelength Raman lidar system at Anmyeon Island, Korea. *Atmospheric Research* 86, 76-87.
- Nriagu, J.O., 1990. Human influence on the global cycling of trace metals. *Palaeogeography, Palaeoclimatology and Palaeoecology (Global and Planetary Change Section)* 82, 113-120.
- O'Dowd, C., G., M., Creasey, D., Pirjola, L., Hoell, C., Smith, M., Allan, B., Plane, J., Heard, D., Lee, J., Pilling, M., Kulmala, M., 1999. On the photochemical production of new particles in the coastal boundary layer. *Geophysical Research Letters* 26, 1707-1710.
- O. Dowd, C.D., Aalto, P., Hämeri, K., Kulmala, M., Hoffmann, T., 2002. Aerosol formation - Atmospheric particles from organic vapours. *Nature* 416, 497-498.
- Oanh, N., THIANSATHIT, W., BOND, T., SUBRAMANIAN, R., WINIJKUL, E., PAW-ARMART, I., 2010. Compositional characterization of PM2.5 emitted from in-use diesel vehicles. *Atmospheric Environment* 44, 15-22.
- Oberg, T., Bergblack, B., Filipsson, M., 2008. Catalytic effects by metal oxides on the formation and degradation of chlorinated aromatic compounds in fly ash. *Chemosphere* 71, 1135-1143.
- Ohlström, M.O., Lehtinen, K., Moisio, M., Jokiniemi, J., 2000. Fine-particle emissions of energy production in Finland. *Atmospheric Environment* 34, 3701-3711.
- Ostro, B., Broadwin, R., Green, S., Feng, W.Y., Lipsett, M., 2006. Fine particulate air pollution and mortality in nine California counties: results from CALFINE. *Environ. Health Perspect* 114, 29-33.

- Ozsoy, T., Ornektekin, S., 2009. Trace elements in urban and suburban rainfall, Mersin, Northeastern Mediterranean. *Atmospheric Research* 94, 203-219.
- Pak, S., Liu, B., Rubow, K., 1992. Effect of coating thickness on particle bounce in inertial impactors. *Aerosol Science and Technology* 16, 141-150.
- Paqueton, H., Ruste, J., 2006. Microscopie électronique à balayage : Principe et équipement, in: Buisine, M. (Ed.), *Mesures-Analyses. Les Techniques de l'ingénieur*, p. 16 pages.
- Paris, J., Stohl, A., Nedelec, P., Arshinov, M., Panchenko, M., Shmargunov, V., Law, K., Belan, B., Ciais, P., 2009. Wildfire smoke in the Siberian Arctic in summer: source characterization and plume evolution from airborne measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 9315-9327.
- Pekney, N., Davidson, C., 2005. Determination of trace elements in ambient aerosol samples. *Analytica Chimica Acta* 540, 269-277.
- Perez, N., Pey, J., Cusack, M., Reche, C., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., 2010. Variability of particle number, black carbon, and PM₁₀, PM_{2.5}, and PM₁ levels and speciation : influence of road traffic emissions on urban air quality. *aerosol science and technology* 44, 487-499.
- Pey, J., Rodriguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., Putaud, J.P., Van Dingenen, R., 2008. Variations of urban aerosols in the western Mediterranean. *atmospheric Environment* 42, 9052-9062.
- Pinta, M., Kersabiec, A., Richard, M., 1982. Possibilités d'exploitation de l'effet Zeeman pour la correction d'absorptions non spécifiques en absorption atomique. *Analysis* 10, 207-215.
- Pope, C., Burnett, R., Thun, M., Calle, E., Krewski, D., Ito, K., Thurston, G., 2002. Lung cancer, cardiopulmonary mortality and long-term exposure to fine particulate air pollution. *Journal of the American Medical Association* 287, 1132-1141.
- Prati, P., Zucchiatti, A., Lucarelli, F., Mando, P.A., 2000. Source apportionment near a steel plant in Genoa (Italy) by continuous aerosol sampling and PIXE analysis. *Atmospheric Environment* 34, 3149-3157.
- Prospero, J.M., Charlson, R.J., Mohnen, V., Jaenicke, R., Delany, A.C., Moyers, J., Zoller, W., Rahn, K., 1983. The atmospheric aerosol system : an overview. *Rev. Geophys. Space Phys.* 21, 1607-1629.
- Prouvost, H., Fabre, P., Declercq, C., 2006. Particules en suspension et santé publique : Les apports du programme APHEIS. 43-46.
- Qian, S., Sakurai, H., McMurry, P., 2007. Characteristics of regional nucleation events in urban East St Louis. *Atmospheric Environment* 41, 4119-4127.
- Quaas, J., Ming, Y., Menon, S., Takemura, T., Wang, M., Penner, J., Gettelman, A., Lohmann, U., Bellouin, N., O., B., Sayer, A., Thomas, G., McComiskey, A., Feingold, G., Hoose, C., Kristjansson, J., Liu, X., Balkanski, Y., Donner, L., Ginoux, P., Stier, P., Grandley, B., Feichter, J., Sednev, I., Bauer, S., Koch, D., Grainger, R., Kirkevåg, A., Iversen, T., Seland, O., Easter, R., Ghan, S., Rasch, P., Morrison, H., J.-F., L., Iacono, M., Kinne, S., Schultz, M., 2009. Aerosol indirect effects - general circulation model intercomparison and evaluation with satellite data. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 8697-8717.
- Quere, D., 2003. Lois du mouillage et de l'imprégnation. *Techniques de l'ingénieur Concept et méthodologie*.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Mantilla, E., Ruiz, C.R., 2001. Monitoring of PM₁₀ and PM_{2.5} around primary particulate anthropogenic emission sources. *Atmospheric Environment* 35, 845-858.
- Querol, X., Alastuey, A., Ruiz, C.R., Artinano, B., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Buringh, E., ten Brink, H.M., Lutz, M., Bruckmann, P., Straehl, P., Schneider, J., 2004. Speciation and origin of PM₁₀ and PM_{2.5} in selected European cities. *Atmospheric Environment* 38, 6547-6555.

- Ramachandran, S., Jayaraman, A., 2003. Spectral aerosol optical depth over Bay of Bengal and Chennai: II - sources, anthropogenic influence and model estimates. *Atmospheric Environment* 37, 1951-1962.
- Rapport ASTEE, Novembre 2003. Guide pour l'évaluation du risque sanitaire dans le cadre de l'étude d'impact d'une U.I.O.M.
- Rastogi, N., Sarin, M.M., 2009. Quantitative chemical composition and characteristics of aerosols over western India: One-year record of temporal variability. *Atmospheric Environment* 43, 3481-3488.
- Raut, J., Chazette, P., 2009. Assessment of vertically-resolved PM₁₀ from mobile lidar observations. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 8617-8638.
- Renoux, A., Boulaud, D., 1998. *Les aérosols : Physique et Métrologie*. Lavoisier, Paris, 293 pages
- Richmann, J., Livi, K., Geyh, A., 2011. A scanning transmission electron microscopy method for determination of manganese composition in welding fume as a function of primary particle size. *Journal of Aerosol Science* 42, 408-418.
- Rimetz-Planchon, J., Perdrix, E., Sobanska, S., Brémard, C., 2008. PM₁₀ air quality variations in an urbanized and industrialized harbor. *Atmospheric Environment* 42, 7274-7283.
- Rodriguez, I., Gali, S., Marcos, C., 2009. Atmospheric inorganic aerosol of a non-industrial city in the centre of an industrial region of the North of Spain, and its possible influence on the climate on a regional scale. *Environmental Geology* 56, 1551-1561.
- Rodriguez, S., Cuevas, E., Gonzales, Y., Ramos, R., Romero, P., Perez, N., Querol, X., Alastuey, A., 2008. Influence of sea breeze circulation and road traffic emissions on the relationship between particle number, black carbon, PM₁, PM_{2.5} and PM_{2.5-10} concentrations in coastal city. *atmospheric Environment* 42, 6523-6534.
- Rouessac, F., 1992. *Analyse chimique : Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes*, Paris.
- Samet, J., Rappold, A., Graff, D., Cascio, W., Berntesen, J., Huang, Y., Herbst, M., Bassett, M., Montilla, T., Hazucha, M., Bromberg, P., Devlin, R., 2009. Concentrated ambient ultrafine particle exposure induces cardiac changes in young healthy volunteers. *Am J Respir Crit Care Med* 179, 1034-1042.
- Sammut, M.L., Noack, Y., Hazemann, J.L., Proux, O., Depoux, M., Ziebel, A., Fiani, E., 2010. Speciation of Cd and Pb in dust emitted from sinter plant. *Chemosphere* 78, 445-450.
- Schibler, J., Moore, D., De Borja, B., 2007. Setting meaningful detection and quantification limits for chromatography methods. Dionex Corporation.
- Schmid, H.K., Mader, W., 2006. Oxidation states of Mn and Fe in various compound oxide systems. *Micron* 37, 426-432.
- Schneider, J., Voigt, C., 2011. Chp 1 : Introduction to Aerosol, Exp. Met. I : Physics and Chemistry of Aerosols and Ice Clouds.
- Seibert, P., Beyrich, F., Gryning, S.E., Joffre, S., Rasmussen, A., Tercier, P., 2000. Review and intercomparison of operational methods for the determination of the mixing height. *Atmospheric Environment* 34, 1001-1027.
- Seinfeld, J., Pandis, S., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics*, New York, 1309 pages
- Sholkovitz, E.R., Sedwick, P.N., Church, T.M., 2009. Influence of anthropogenic combustion emissions on the deposition of soluble aerosol iron to the ocean: Empirical estimates for island sites in the North Atlantic. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 73, 3981-4003.
- Simonetti, A., Gariépy, C., Banic, C.M., Tanabe, R., Wong, H.K., 2004. Pb isotopic investigation of aircraft-sampled emissions from the Horne smelter (Rouyn, Quebec): Implications for atmospheric pollution in northeastern North America. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 68, 3285-3294.

- Skakalova, T.S., Savov, P.B., Grigorov, I.V., Kolev, I.N., 2003. Lidar observation of breeze structure during the transition periods at the Southern Bulgarian Black sea coast. *Atmospheric Environment* 37, 299-311.
- Skinner, C., Fitzpatrick, R., 1992. *Biomining: processes of iron and manganese: modern and ancient environments*.
- Stevens, R.G., Pierce, J.R., Brock, C., Reed, M.K., Crawford, J.H., Holloway, J., Ryerson, T., Huey, L.G., Nowak, J.B., 2012. Nucleation and growth of sulphate aerosol in coal-fired power plant plumes: sensitivity to background aerosol and meteorology. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, 189-206.
- Stockwell, W., Harrison, R., 1983. The mechanism of HO-SO₂ reaction. *Atmospheric Environment* 17, 2231-2235.
- Stolzenburg, M., McMurry, P., Sakurai, H., Smith, J., Mauldin, L., Eisele, F., 2005. Growth rates of freshly nucleated atmospheric particles in Atlanta. *Journal of Geophysical Research* 110, doi:10.1029/2005JD005935.
- Stortini, A., Freda, A., Cesari, D., Cairns, W., Contini, D., Barbante, C., Prodi, F., Cescon, P., Gambaro, A., 2009. An evaluation of the PM_{2.5} trace elemental composition in the Venice Lagoon area and an analysis of the possible sources. *Atmospheric Environment* 43, 6296-6304.
- Strawbridge, K.B., 2006. Scanning lidar: a means of characterizing the Noranda-Horne smelter plume. *Geochemistry-Exploration Environment Analysis* 6, 121-129.
- Stull, R.B., 1988. *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*. Kluwer Academy Publishers, Dordrecht, the Netherlands, 666 pages
- Sturges, W.T., Harrison, R., 1989. Semi-quantitative X-ray diffraction analysis of size fractionated atmospheric particles. *Atmospheric Environment* 23, 1083-1098.
- Talbot, C., Augustin, P., Leroy, C., Willart, V., Delbarre, H., Khomenko, G., 2007. Impact of a sea breeze on the boundary-layer dynamics and the atmospheric stratification in a coastal area of the North Sea. *Boundary-Layer Meteorology* 125, 133-154.
- Ten Brink, H.M., 1998. Reactive uptake of HNO₃ and H₂SO₄ in sea-salt (NaCl) particles. *Journal of Aerosol Science* 29, 57-64.
- Thomassen, Y., Koch, W., Dunkhorst, W., Ellingsen, D.G., Skaugset, N.P., Jordbekken, L., Drablos, P., Weinbruch, S., 2005. Ultrafine particles at workplaces of a primary aluminium smelter. *J. Environ. Monit.* DOI: 10.1039/b514939h.
- Thompson, P., Anderson, D.R., Fisher, R., Thompson, D., Sharp, J., 2003. Process-related patterns in dioxin emissions: a simplified assessment procedure applied to coke combustion in sinter plant. *Fuel* 82, 2125-2137.
- Thriry, P., Caudano, R., Pireaux, J.J., 1995. *Techniques d'analyse*, in: l'ingénieur, T.d. (Ed.).
- Tsai, C., Cheng, Y., 1995. Solid particle collection characteristics on impaction surfaces of different designs. *Aerosol Science and Technology* 23, 96-106.
- Tsai, J.-H., Lin, K.-H., Chen, C.-Y., Ding, J.-Y., Choa, C.-G., Chiang, H.-L., 2007a. Chemical constituents in particulate emissions from an integrated iron and steel facility. *Journal of Hazardous Materials* 147, 111-119.
- Tsai, Y.I., Kuo, S.C., Lee, W.J., Chen, C.L., Chen, P.T., 2007b. Long-term visibility trends in one highly urbanized, one highly industrialized, and two rural areas of Taiwan. *Science of the Total Environment* 382, 324-341.
- Ure, A.M., Davidson, C.M., 1995. *Chemical Speciation in the Environment*. Blackie Academic & Prof., London.

- Valavanidis, A., Salika, A., Theodoropoulou, A., 2000. Generation of hydroxyl radicals by urban suspended particulate air matter. The role of iron ions. *Atmospheric Environment* 34, 2379-2386.
- Van Der Zee, S.C., Hoek, G., Harssema, H., Brunekreef, B., 1998. Characterization of particulate air pollution in urban and non-urban areas in the netherlands. *Atmospheric Environment* 32, 3717-3729.
- Vandegans, J., De Kersabiec, A.M., 1997. Spectrométrie d'absorption atomique, in: Buisine, M. (Ed.), *Mesures-Analyses. Les techniques de l'ingénieur*, p. 48 pages.
- Vehkamäki, H., Dal Maso, M., Hussein, T., Flanagan, R., Hyvärinen, A., Lauros, J., Merikanto, J., Mönkkönen, P., Pihlatie, M., Salminen, K., Sogacheva, L., Thum, T., Ruuskanen, T.M., Keronen, P., Aalto, P., Hari, P., Lehtinen, K., Rannik, U., Kulmala, M., 2004. Atmospheric particle formation events at Värriö measurements station in Finnish Lapland 1998-2002. *Atmospheric Chemistry and Physics* 4, 2015-2023.
- Vester, B.P., Ebert, M., Barnert, E.B., Schneider, J., Kandler, K., Schutz, L., Weinbruch, S., 2007. Composition and mixing state of the urban background aerosol in the Rhein-Main area (Germany). *Atmospheric Environment* 41, 6102-6115.
- Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Gil, J.I., Menendez, M., 2006. Identification of PM sources by principal component analysis (PCA) coupled with wind direction data. *Chemosphere* 65, 2411-2418.
- Vincent, J.H., Clement, C.F., 2000. Ultrafine particles in workplace atmospheres. *Philosophical transactions of the royal society A* 358, 2673-2682.
- Vogel, B., Vogel, H., Baumer, D., M., B., K., L., Rinke, R., Stanelle, T., 2009. The comprehensive model system COSMO-ART - Radiative impact of aerosol on the state of the atmosphere on the regional scale. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 8661-8680.
- Vuollekoski, H., Nieminen, T., Paasonen, P., Sihto, S., Boy, M., Manninen, H., Lehtinen, K., Kerminen, V., Kulmala, M., 2010. Atmospheric nucleation and initial steps of particle growth: Numerical comparison of different theories and hypotheses. *Atmospheric Research* 98, 229-236.
- Wake, D., Mark, D., Northage, C., 2002. Ultrafine aerosols in the workplace. *Ann. Occup. Hyg.* 43, 232-238.
- Wang, Z.L., Bentley, J., Evans, N.D., 2000a. Valence state mapping of cobalt and manganese using near-edge fine structures. *Micron* 31, 355-362.
- Wang, Z.L., Yin, J.S., Jiang, Y.D., 2000b. EELS analysis of cation valence states and oxygen vacancies in magnetic oxides. *Micron* 31, 571-580.
- Weber, R., Marti, J., McMurry, P., Eisele, F., Tanner, D., Jefferson, A., 1997. Measurements of new particle formation and ultrafine particle growth rates at a clean continental site. *Journal of Geophysical Research* 102, 4375-4385.
- Weber, R., McMurry, P., Mauldin, L., Tanner, D., Eisele, F., Bretchel, F., Kreidenweis, S.M., Kok, G., Schillawski, R., Baumgardner, D., 1998. A study of new particle formation and growth involving biogenic and trace gas species measured during ACE 1. *Journal of Geophysical Research* 103, 16385-16396.
- Weber, R.J., Moore, K., Kapustin, V., Clarke, A., Mauldin, R., Kosciuch, E., Cantrell, C., Eisele, F., Anderson, B., Thornhill, L., 2001. Nucleation in the equatorial Pacific during PEM-tropics B : enhanced boundary layer H₂SO₄ with no particle production. *Journal of Geophysical Research* 106, 32767-32776.
- Wehner, B., Birmili, W., Gnauk, T., Wiedensohler, A., 2002. Particle number size distributions in a street canyon and their transformation into the urban-air background: measurements and a simple model study. *Atmospheric Environment* 36, 2215-2223.
- Wen, J., Zhao, Y., Wexler, A.S., 2006. Marine particle nucleation : Observation at Bogeda Bay, California. *Journal of Geophysical Research* 111, doi:10.1029/2005JD006210.

- Werner, M., Nico, P., Guo, B., Kennedy, I., Anastasio, C., 2006. Laboratory study of simulated atmospheric transformations of chromium in ultrafine combustion aerosol particles. *Aerosol Science and Technology* 40, 545-556.
- Whitby, E., McMurry, P., 1997. Modal aerosol dynamics modeling. *Aerosol Science and Technology* 27, 673-688.
- Wierzbicka, A., Lillieblad, L., Pagels, J., Strand, M., Gudmundsson, A., Gharibi, A., Swietlicki, E., Sanati, M., Bohgard, M., 2005. Particle emissions from district heating units operating on three commonly used biofuels. *Atmos. Environ.* 39, 139-150.
- Wong, H.K.T., Banic, C.M., Robert, S., Nejedly, Z., Campbell, J.L., 2006. In-stack and in-plume characterization of particulate metals emitted from a copper smelter. *Geochemistry-Exploration Environment Analysis* 6, 131-137.
- Woo, K.S., Chen, D.R., Pui, D.Y.H., McMurry, P.H., 2001. Measurement of Atlanta Aerosol Size distributions: Observations of ultrafine particle events. *aerosol science and technology* 34, 75-87.
- Worobiec, A., de Hoog, J., Osan, J., Szaloki, I., Ro, C.U., Van Grieken, R., 2003. Thermal stability of beam sensitive atmospheric aerosol particles in electron probe microanalysis at liquid nitrogen temperature. *Spectrochimica Acta B58*, 479-496.
- Wu, Z., Hu, M., Lin, P., Liu, S., Wehner, B., Wiedensohler, A., 2008. Particle number size distribution in the urban atmosphere of Beijing, China. *Atmospheric Environment* 42, 7967-7980.
- Yang, K.X., Swami, K., Husain, L., 2002. Determination of trace elements in atmospheric aerosols with a heavy matrix of cellulose by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B* 57, 73-84.
- Yue, D.L., Hu, M., Zhang, R.Y., Wang, Z.B., Zheng, J., Wu, Z.Y., Wiedensohler, A., He, L., Huang, X., Zhu, T., 2010. The roles of sulfuric acid in new particle formation and growth in the mega city of Beijing. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 4953-4960.
- Zdanowicz, C.M., Banic, C.M., Paktunc, D.A., Kliza-Petelle, D.A., 2006. Metal emissions from a Cu smelter, Rouyn-Noranda, Quebec: characterization of particles sampled in air and snow. *Geochemistry-Exploration Environment Analysis* 6, 147-162.
- Zhang, S., Livi, K., Gaillot, A.C., Stone, A., Veblen, D., 2010a. Determination of manganese valence states in (Mn³⁺, Mn⁴⁺) minerals by electron energy loss-spectroscopy. *American Mineralogist* 95, 1741-1746.
- Zhang, W.J., Zhuang, G.S., Guo, J.H., Xu, D.Q., Wang, W., Baumgardner, D., Wu, Z.Y., Yang, W., 2010b. Sources of aerosol as determined from elemental composition and size distributions in Beijing. *Atmospheric Research* 95, 197-209.
- Zhang, X.Y., Zhuang, G.S., Guo, J.H., Yin, K.D., Zhang, P., 2007. Characterization of aerosol over the Northern South China Sea during two cruises in 2003. *Atmospheric Environment* 41, 7821-7836.
- Zhuang, G.S., Yi, Z., Duce, R.A., Brown, P.R., 1992. Link between Iron and Sulfur Cycles Suggested by Detection of Fe(II) in Remote Marine Aerosols. *Nature* 355, 537-539.
- Zimmer, A.T., 2002. The influence of metallurgy on the formation of welding aerosols. *Journal of Environmental Monitoring* 4, 628-632.
- Zimmer, A.T., Biswas, P., 2001. Characterization of the aerosols resulting from arc welding processes. *Journal of Aerosol Science* 32, 993-1008.

COMMUNICATIONS

Ces travaux ont été valorisés avec la rédaction de publications ont l'objet de plusieurs communications orales.

Publications :

P1-H.Marris, K. Deboudt, P. Augustin, P. Flament, F. Blond, E. Fiani, M. Fourmentin, H. Delbarre. Fast Changes in chemical composition and size distribution of fine particles during the near-field transport of industrial plumes. *Science of the Total Environment* (2012) 427, 126-138.

P2-A. Deschamps, H. Marris, R. Ceolato, P. Flament, K. Deboudt, R. Marion, N. Rivière, X. Briottet. Microphysical and optical properties of industrial aerosols emitted by a metallurgical plant. *Journal of Geophysical Research* (2012). *En préparation*

P3- H.Marris, K. Deboudt, P. Flament, P. Augustin, M. Fourmentin, H. Delbarre, F. Blond, E. Fiani. Evolutions physico-chimiques de particules d'aérosols dans les panaches industriels en sortie de cheminées et au sein du périmètre d'un site métallurgique. *Pollution atmosphérique* (2012). *Soumis*

Communications orales :

C1-Chemical composition and size distribution of ultrafine particles at the stack and in the plume of a Fe-Mn alloys manufacturing plant. H.Marris, P.Flament, K.Deboudt, H.Delbarre, P.Augustin, M.Fourmentin, F.Blond. EFCA Ultrafine Particles Symposium. Bruxelles (Belgique), 2011.

C2-Fast changes in particle composition and size during the near-field transport of industrial plumes. H.Marris, K. Deboudt, P. Flament, P. Augustin, F. Blond, E. Fiani, M. Fourmentin, H. Delbarre. 8th symposium on Air Quality – Science and Application. Athènes (Grèce), 2012.

C3-Evolutions physico-chimiques des nanoparticules émises par l'industrie métallurgique. H.Marris, P.Flament, K.Deboudt, H.Delbarre, P.Augustin, M.Fourmentin. JIQA (Journées Interdisciplinaires sur la Qualité de l'Air). Villeneuve d'Ascq (France), 2010.

C4-Evolutions physico-chimiques des particules fines émises par l'industrie métallurgique. H.Marris, K. Deboudt, P. Flament, P. Augustin, F. Blond, E. Fiani, M. Fourmentin, H. Delbarre. JIQA (Journées Interdisciplinaires sur la Qualité de l'Air). Villeneuve d'Ascq (France), 2012.

C5-Caractérisation physico-chimique des nanoparticules atmosphériques émises par l'industrie métallurgique. H. Marris, K. Deboudt, P. Flament, P. Augustin, M. Fourmentin, H. Delbarre. Journées de restitution des doctorants ADEME. Paris (France), 2011

Posters :

C6-Transport et réactivité des aérosols troposphériques : évolutions physico-chimiques des nanoparticules émises par l'industrie métallurgique. H. Marris, K. Deboudt, P. Flament, P. Augustin, M. Fourmentin, H. Delbarre. Journées de restitution IRENI (Institut de Recherche en Environnement Industriel). Dunkerque (France), 2010.

C7-Particules fines émises par l'industrie métallurgique : De la source à l'environnement local..., H. Marris, K. Deboudt, P. Flament, P. Augustin, M. Fourmentin, H. Delbarre, F. Blond. Journées de restitution IRENI (Institut de Recherche en Environnement Industriel), Douai (France), 2011.

ANNEXE : DONNES ANALYTIQUES

Dosage des métaux par ICP-MS

1/ Dosage des métaux pour les particules collectées à la source (Cheminées « cuisson », « coulée » et « refroidissement »), en aval des systèmes de dépoussiérage (cf chapitre 4, §I.2.1)

1/ A. Concentrations (µg/L)

Echantillon	V51	Ni60	Cu65	Al27	Mg24	Cr52	Zn64	Cd112	Pb208	Mn55	Fe56
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	0,10	1,74	0,63	1290,15	2,94	11,01	1,12	-0,01	1,01	0,24	3,05
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	0,14	0,29	0,69	37,23	7,62	10,11	4,20	0,00	1,38	0,26	4,25
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	0,09	0,25	0,58	6,25	3,09	10,25	0,82	0,00	0,24	0,20	2,52
"cuisson" PM1 ech1	0,20	0,48	0,33	26,87	4,34	5,76	0,88	0,06	4,94	53,87	16,41
"cuisson" PM1 ech2	0,15	0,32	0,36	25,87	4,20	6,08	0,84	0,09	2,57	6,69	5,00
"cuisson" PM1 ech3	0,17	0,65	0,47	11,42	3,83	7,07	1,18	0,10	5,87	3,06	7,05
"cuisson" PM0.1 ech1	0,17	0,54	0,38	14,25	3,38	5,57	1,07	0,09	2,90	23,62	11,09
"cuisson" PM0.1 ech2	0,17	0,33	0,28	21,81	4,56	6,05	0,88	0,19	4,11	19,85	5,44
"cuisson" PM0.1 ech3	0,16	0,41	0,41	28,76	11,78	7,71	1,28	0,15	3,29	7,63	6,11
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	0,13	0,20	0,60	1471,18	3,30	9,54	1,50	-0,01	2,84	0,24	2,04
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	0,08	0,16	0,59	6,68	3,34	9,26	0,89	-0,01	0,19	0,21	1,88
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	0,06	0,18	0,50	12,71	3,61	12,76	0,87	0,00	1,32	0,18	2,36
"coulée" PM1 ech1	0,14	0,29	0,17	4,03	2,94	6,36	1,38	0,00	2,60	3,45	3,85
"coulée" PM1 ech2	0,09	0,58	0,21	5,24	3,04	7,42	1,35	0,00	16,13	1,88	11,88
"coulée" PM1 ech3	0,19	0,28	0,18	6,47	2,86	5,52	0,94	0,00	0,87	1,61	9,30
"coulée" PM0.1 ech1	0,17	0,29	0,17	5,42	3,00	6,62	2,01	0,00	3,37	4,03	3,51
"coulée" PM0.1 ech2	0,12	0,30	0,17	6,44	3,16	7,40	1,94	0,00	2,34	4,70	6,07
"coulée" PM0.1 ech3	0,16	0,72	0,20	3,80	2,55	7,40	2,56	0,00	2,45	4,28	10,44

Echantillon	V51	Ni60	Cu65	Al27	Mg24	Cr52	Zn64	Cd112	Pb208	Mn55	Fe56
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	0,12	0,26	0,48	788,95	3,06	9,25	1,04	0,00	0,40	0,25	1,75
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	0,07	0,15	0,36	6,42	2,58	8,05	0,51	0,00	0,16	0,20	1,34
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	0,11	0,12	0,42	7,12	2,95	6,99	0,68	0,00	2,11	0,11	1,57
"refroidissement" PM1 ech1	4,33	6,74	8,07	1205	46,12	6,17	8,55	5,81	97,40	/	/
"refroidissement" PM1 ech2	2,10	3,57	4,07	570	23,94	5,86	4,42	2,88	47,83	/	/
"refroidissement" PM1 ech3	1,76	2,75	3,20	453	19,29	4,74	3,44	2,18	40,08	/	/
"refroidissement" PM0.1 ech1	0,77	1,11	1,26	206	8,39	5,07	1,58	1,13	22,66	/	114,39
"refroidissement" PM0.1 ech2	0,93	1,40	2,02	250	12,41	5,20	2,77	1,52	28,88	/	135,46
"refroidissement" PM0.1 ech3	0,45	0,65	0,79	118	5,77	3,98	1,05	0,48	18,50	/	68,27
"refroidissement" PM1 ech1 dilué 10 fois	0,41	0,46	0,63	82,98	5,02	2,76	1,09	0,35	8,54	320,77	60,52
"refroidissement" PM1 ech2 dilué 10 fois	0,25	0,27	0,36	41,33	3,32	2,73	0,84	0,18	4,11	141,11	28,16
"refroidissement" PM1 ech3 dilué 10 fois	0,23	0,23	0,30	33,35	3,07	2,66	0,72	0,14	3,41	108,22	22,40
"refroidissement" PM0.1 ech1 dilué 10 fois	0,16	0,12	0,25	15,89	2,30	2,68	0,89	0,07	2,19	36,45	8,05
"refroidissement" PM0.1 ech2 dilué 10 fois	0,18	0,12	0,21	18,92	2,65	2,70	0,74	0,11	2,46	47,78	9,63
"refroidissement" PM0.1 ech3 dilué 10 fois	0,17	0,09	0,15	10,38	2,36	2,64	0,39	0,05	1,41	22,87	4,78

Pour la cheminée dite « de refroidissement », les valeurs surlignées en bleu sont celles utilisées pour le calcul final de la concentration en métaux dans les échantillons.

1/ B. Masses de métaux correspondantes (ng par demi-membrane)

Annotation	V51	Ni60	Cu65	Al27	Mg24	Cr52	Zn64	Cd112	Pb208	Mn55	Fe56
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	0,86	14,38	5,24	1066	24,32	90,99	9,22	-0,05	8,33	1,98	25,20
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	1,04	2,14	5,10	275,22	56,36	74,75	31,02	-0,02	10,19	1,91	31,42
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	0,80	2,15	4,97	53,41	26,41	87,52	7,04	-0,03	2,02	1,72	21,54
"cuisson" PM1 ech1	1,72	4,08	2,79	228,78	36,98	49,02	7,47	0,55	42,04	458,72	139,76
"cuisson" PM1 ech2	1,37	2,95	3,29	235,00	38,17	55,24	7,61	0,84	23,33	60,74	45,43
"cuisson" PM1 ech3	1,58	5,88	4,23	103,55	34,72	64,07	10,74	0,92	53,21	27,71	63,94
"cuisson" PM0.1 ech1	1,65	5,16	3,62	136,26	32,30	53,27	10,27	0,87	27,75	225,83	106,04
"cuisson" PM0.1 ech2	1,52	3,00	2,55	197,35	41,28	54,76	7,93	1,68	37,18	179,62	49,26
"cuisson" PM0.1 ech3	1,17	3,06	3,01	213,27	87,35	57,17	9,53	1,12	24,36	56,58	45,34
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	1,00	1,55	4,64	11401,94	25,55	73,97	11,59	-0,05	22,02	1,84	15,81
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	0,72	1,42	5,19	58,87	29,42	81,60	7,85	-0,05	1,67	1,83	16,61
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	0,50	1,46	4,01	102,43	29,06	102,83	7,00	-0,03	10,66	1,44	18,99
"coulée" PM1 ech1	1,28	2,60	1,48	35,73	26,02	56,31	12,18	-0,02	23,00	30,58	34,14
"coulée" PM1 ech2	0,82	5,11	1,83	46,51	26,97	65,88	12,01	-0,02	143,18	16,72	105,43
"coulée" PM1 ech3	1,86	2,69	1,70	61,92	27,43	52,82	9,04	0,00	8,35	15,45	89,08
"coulée" PM0.1 ech1	1,36	2,29	1,35	43,21	23,95	52,83	16,07	-0,02	26,88	32,15	27,99
"coulée" PM0.1 ech2	1,01	2,57	1,49	55,05	27,04	63,26	16,56	-0,01	19,97	40,20	51,89
"coulée" PM0.1 ech3	1,28	5,62	1,61	29,83	20,01	58,16	20,15	-0,02	19,28	33,66	82,07

Annotation	V51	Ni60	Cu65	Al27	Mg24	Cr52	Zn64	Cd112	Pb208	Mn55	Fe56
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	1,57	3,28	5,99	9947,45	38,53	116,62	13,08	-0,04	5,08	3,18	22,03
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	1,09	2,25	5,40	96,53	38,80	121,03	7,71	-0,04	2,34	3,03	20,15
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	1,61	1,65	5,97	100,50	41,66	98,64	9,64	-0,03	29,76	1,54	22,13
"refroidissement" PM1 ech1	68,62	106,90	128,01		731,48	97,84	135,54	92,12	1545		
"refroidissement" PM1 ech2	33,14	56,52	64,40		378,62	92,72	69,89	45,58	756,50		
"refroidissement" PM1 ech3	28,83	44,98	52,38		315,93	77,58	56,26	35,63	656,33		
"refroidissement" PM0.1 ech1	12,26	17,66	20,08		133,65	80,77	25,22	17,99	361,03		1822
"refroidissement" PM0.1 ech2	13,33	20,03	28,92		177,56	74,36	39,64	21,73	413,12		1938
"refroidissement" PM0.1 ech3	6,39	9,20	11,20		81,84	56,43	14,90	6,86	262,55		968,70
"refroidissement" PM1 ech1 dilué 10 fois				19534						75515	14247
"refroidissement" PM1 ech2 dilué 10 fois				9546						32589	6504
"refroidissement" PM1 ech3 dilué 10 fois				8179						26545	5496
"refroidissement" PM0.1 ech1 dilué 10 fois				3700						8489	
"refroidissement" PM0.1 ech2 dilué 10 fois				4039						10197	
"refroidissement" PM0.1 ech3 dilué 10 fois				2163						4763	

Les cases grisées correspondent aux valeurs qui ne sont pas utilisées pour le calcul final de la concentration en métaux dans les échantillons.

1/ C. Masses corrigées de la valeur des blancs analytiques (en ng par demi-membrane)

	V51	Ni60	Cu65	Al27	Mg24	Cr52	Zn64	Cd112	Pb208	Mn55	Fe56
Moyenne blanc	1,02	1,99	5,17	82,35	34,46	94,22	9,14	0,00	10,23	2,05	21,54
LD (3*ecart-type blanc)	1,11	2,09	1,85	72,29	31,25	51,07	6,65	0,03	29,12	1,87	14,11
"cuisson" PM1 ech1	< LD*	< LD	< LD	146,43	< LD	< LD	< LD	0,55	31,81	456,67	118,22
"cuisson" PM1 ech2	< LD	< LD	< LD	152,65	< LD	< LD	< LD	0,84	< LD	58,69	23,89
"cuisson" PM1 ech3	< LD	3,89	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,92	42,98	25,66	42,40
"cuisson" PM0.1 ech1	< LD	3,17	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,87	< LD	223,78	84,50
"cuisson" PM0.1 ech2	< LD	< LD	< LD	115,00	< LD	< LD	< LD	1,68	< LD	177,57	27,72
"cuisson" PM0.1 ech3	< LD	< LD	< LD	130,92	52,89	< LD	< LD	1,12	< LD	54,53	23,80
"coulée" PM1 ech1	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	28,53	12,60
"coulée" PM1 ech2	< LD	3,12	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	132,95	14,67	83,89
"coulée" PM1 ech3	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	13,39	67,54
"coulée" PM0.1 ech1	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	6,93	< LD	< LD	30,09	6,45
"coulée" PM0.1 ech2	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	7,41	< LD	< LD	38,15	30,35
"coulée" PM0.1 ech3	< LD	3,63	< LD	< LD	< LD	< LD	11,01	< LD	< LD	31,60	60,53
"refroidissement" PM1 ech1	67,60	104,92	122,84	19452	697,03	< LD	126,40	92,12	1535	75512	14226
"refroidissement" PM1 ech2	32,12	54,53	59,23	9464	344,17	< LD	60,75	45,58	746,27	32587	6482
"refroidissement" PM1 ech3	27,81	43,00	47,21	8097	281,47	< LD	47,12	35,63	646,10	26543	5474
"refroidissement" PM0.1 ech1	11,24	15,68	14,91	3618	99,20	< LD	16,08	17,99	350,80	8487	1801
"refroidissement" PM0.1 ech2	12,31	18,05	23,75	3957	143,10	< LD	30,50	21,73	402,89	10195	1916
"refroidissement" PM0.1 ech3	5,37	7,21	6,03	2080	47,38	< LD	< LD	6,86	252,32	4761	947,16

* <LD : inférieur à la limite de détection, calculée comme étant trois fois l'écart-type sur les blancs analytiques

1/ D. Concentrations atmosphériques en ng/m³

	V prélevé	V prélevé 1/2filtre	V51	Ni60	Cu65	Al27	Mg24	Cr52	Zn64	Cd112	Pb208	Mn55	Fe56
"cuisson" PM1 ech1	0,043	0,022	< LD*	< LD	< LD	6811	< LD	< LD	< LD	25,61	1479	21241	5499
"cuisson" PM1 ech2	0,083	0,042	< LD	< LD	< LD	3678	< LD	< LD	< LD	20,13	< LD	1414	575,69
"cuisson" PM1 ech3	0,082	0,041	< LD	94,86	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	22,41	1048	625,89	1034
"cuisson" PM0.1 ech1	0,043	0,022	< LD	147,62	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	40,58	< LD	10408	3930
"cuisson" PM0.1 ech2	0,083	0,042	< LD	< LD	< LD	2771	< LD	< LD	< LD	40,56	< LD	4279	667,84
"cuisson" PM0.1 ech3	0,082	0,041	< LD	< LD	< LD	3193	1290	< LD	< LD	27,20	< LD	1330	580,37
"coulée" PM1 ech1	0,082	0,041	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	695,90	307,40
"coulée" PM1 ech2	0,091	0,046	< LD	68,64	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	2921,92	322,38	1844
"coulée" PM1 ech3	0,132	0,066	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	202,92	1023
"coulée" PM0.1 ech1	0,082	0,041	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	168,94	< LD	< LD	734,00	157,40
"coulée" PM0.1 ech2	0,091	0,046	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	162,94	< LD	< LD	838,44	667,08
"coulée" PM0.1 ech3	0,132	0,066	< LD	55,06	< LD	< LD	< LD	< LD	166,77	< LD	< LD	478,85	917,16
"refroidissement" PM1 ech1	0,049	0,025	2759	4282	5014	793946	28450	< LD	5159	3760	62642	3082142	580635
"refroidissement" PM1 ech2	0,041	0,021	1567	2660	2889	461637	16789	< LD	2963	2223	36403	1589608	316212
"refroidissement" PM1 ech3	0,032	0,016	1738	2687	2951	506044	17592	< LD	2945	2227	40381	1658935	342117
"refroidissement" PM0.1 ech1	0,049	0,025	458,70	639,85	608,66	147668	4049	< LD	656,26	734,42	14318	346412	73509
"refroidissement" PM0.1 ech2	0,041	0,021	600,26	880,31	1158	193003	6980	< LD	1488	1060	19653	497317	93471
"refroidissement" PM0.1 ech3	0,032	0,016	335,48	450,90	376,65	130013	2961	< LD	< LD	428,50	15770	297546	59198

* <LD : inférieur à la limite de détection, calculée comme étant trois fois l'écart-type sur les blancs analytiques

2/ Dosage des métaux pour les particules collectées dans l'environnement local (cf chapitre 4, §II.2.1)

2/ A. Concentrations (µg/L)

	V51	Ni60	Cu65	Al27	Mg24	Cr52	Zn64	Cd112	Pb208	Mn55	Fe56
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	0,05	0,24	0,74	1144	2,35	9,73	2,04	0,00	2,50	0,12	3,36
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	0,03	0,25	0,61	6,37	2,30	9,77	2,72	0,00	0,38	0,12	5,37
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	-0,05	0,19	0,67	7,46	2,83	10,61	6,71	0,00	0,29	0,13	2,55
18-05-10 VMF Amont PM1	0,02	0,46	0,73	3,82	4,29	7,58	4,88	0,00	6,05	0,33	5,98
18-05-10 VMF Amont PM0.1	0,16	0,47	0,38	5,31	3,17	9,42	3,31	0,01	3,73	0,33	6,48
18-05-10 VMF Aval PM1	0,05	0,38	0,75	7,50	3,81	7,15	1,84	0,00	3,77	8,12	8,09
18-05-10 VMF Aval PM0.1	0,10	0,33	0,49	4,48	3,08	8,66	3,12	0,00	0,67	8,54	7,23
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	-0,02	0,35	0,78	1647	3,44	12,80	3,13	0,00	0,62	0,14	2,80
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	-0,05	0,25	0,62	6,99	2,84	11,89	1,74	0,00	1,47	0,13	4,09
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	-0,21	0,33	0,85	12,37	3,79	16,89	2,03	0,00	0,31	0,16	3,24
21-05-10 VMF Amont PM1	0,02	1,98	0,34	9,73	3,92	10,92	1,47	0,00	2,08	0,43	14,57
21-05-10 VMF Aval1 PM1	0,20	0,73	1,12	24,98	6,29	9,69	2,47	0,01	1,49	55,72	17,63
21-05-10 VMF Aval1 PM0.1	0,32	0,82	0,58	35,04	6,09	8,40	2,52	0,02	1,48	80,56	22,18
21-05-10 VMF Aval2 PM1	0,02	0,44	0,32	14,17	3,94	9,05	2,79	0,00	2,16	15,17	7,28
21-05-10 VMF Aval2 PM0.1	0,17	0,47	0,33	11,61	3,27	7,21	2,03	0,01	2,28	18,71	8,12

	V51	Ni60	Cu65	Al27	Mg24	Cr52	Zn64	Cd112	Pb208	Mn55	Fe56
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	0,07	0,37	0,48	1402	2,74	8,14	1,77	0,00	0,74	0,15	2,62
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	0,24	0,63	0,33	46,17	4,93	8,41	1,02	-0,01	0,73	0,14	8,83
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	0,01	0,37	0,30	5,50	3,00	9,30	1,32	0,00	2,56	0,16	3,11
17-06-10 VMF Amont PM1	0,08	0,36	2,00	11,70	5,93	8,85	2,14	0,00	0,34	0,13	2,51
17-06-10 VMF Amont PM0.1	0,13	0,57	0,55	4,37	3,31	9,90	2,00	0,00	6,46	0,15	3,09
17-06-10 VMF Aval 1 PM1	0,42	0,61	0,55	29,36	14,91	7,57	2,37	0,02	1,11	88,44	25,76
17-06-10 VMF Aval1 PM0.1	0,25	0,54	0,45	15,98	4,74	8,06	1,77	0,01	1,22	27,77	10,39
17-06-10 VMF Aval2 PM1	0,13	0,48	0,32	12,68	7,35	7,10	1,58	0,00	4,08	7,88	5,69
17-06-10 VMF Aval2 PM0.1	0,12	1,05	0,71	9,16	3,56	8,86	1,56	0,00	0,77	5,23	5,36

2/ B. Masses de métaux correspondantes (ng par demi-membrane)

Annotation	V51	Ni60	Cu65	Al27	Mg24	Cr52	Zn64	Cd112	Pb208	Mn55	Fe56
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	0,45	2,31	7,11	10953	22,52	93,14	19,48	-0,02	23,95	1,17	32,13
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	0,34	2,60	6,44	67,07	24,23	102,86	28,68	-0,02	4,00	1,27	56,55
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	-0,45	1,83	6,29	70,01	26,59	99,62	63,01	0,00	2,69	1,20	23,97
18-05-10 VMF Amont PM1	0,14	4,09	6,45	33,97	38,15	67,35	43,41	0,01	53,78	2,96	53,17
18-05-10 VMF Amont PM0.1	1,26	3,68	2,99	41,80	24,94	74,14	26,03	0,05	29,33	2,57	50,99
18-05-10 VMF Aval PM1	0,49	3,66	7,24	71,95	36,55	68,61	17,62	-0,02	36,19	77,92	77,59
18-05-10 VMF Aval PM0.1	0,90	2,90	4,26	39,04	26,81	75,42	27,22	0,01	5,86	74,36	62,95
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	-0,17	2,62	5,85	12369	25,87	96,11	23,52	0,01	4,65	1,09	21,01
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	-0,44	2,10	5,31	59,79	24,29	101,77	14,87	-0,01	12,55	1,13	35,01
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	-1,54	2,40	6,22	90,69	27,78	123,90	14,89	-0,01	2,24	1,20	23,77
21-05-10 VMF Amont PM1	0,20	17,29	2,95	84,92	34,16	95,23	12,83	-0,01	18,13	3,78	127,09
21-05-10 VMF Aval1 PM1	1,49	5,30	8,19	182,65	46,03	70,87	18,09	0,06	10,87	407,41	128,88
21-05-10 VMF Aval1 PM0.1	2,74	7,08	4,99	301,11	52,34	72,18	21,61	0,20	12,73	692,18	190,59
21-05-10 VMF Aval2 PM1	0,22	3,83	2,83	123,98	34,48	79,12	24,43	0,02	18,93	132,72	63,71
21-05-10 VMF Aval2 PM0.1	1,56	4,41	3,06	108,62	30,63	67,45	19,01	0,09	21,33	175,02	75,97

Annotation	V51	Ni60	Cu65	Al27	Mg24	Cr52	Zn64	Cd112	Pb208	Mn55	Fe56
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	0,54	2,87	3,79	10988	21,51	63,84	13,90	-0,02	5,83	1,17	20,56
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	2,16	5,66	2,92	413,93	44,20	75,37	9,11	-0,05	6,51	1,29	79,21
blanc = demi membrane en polycarbonate, porosité : 0.2µm	0,05	3,05	2,43	45,17	24,64	76,39	10,85	-0,01	21,03	1,29	25,56
17-06-10 VMF Amont PM1	0,84	3,58	20,12	117,89	59,78	89,19	21,58	-0,02	3,38	1,33	25,26
17-06-10 VMF Amont PM0.1	1,08	4,60	4,51	35,54	26,93	80,49	16,30	0,00	52,53	1,20	25,13
17-06-10 VMF Aval 1 PM1	3,96	5,71	5,17	273,88	139,08	70,66	22,09	0,18	10,40	825,09	240,32
17-06-10 VMF Aval1 PM0.1	2,37	5,06	4,19	150,29	44,57	75,82	16,65	0,08	11,43	261,13	97,65
17-06-10 VMF Aval2 PM1	1,40	5,31	3,53	139,38	80,75	78,02	17,39	0,00	44,86	86,64	62,57
17-06-10 VMF Aval2 PM0.1	1,13	9,69	6,59	84,58	32,90	81,86	14,42	0,00	7,13	48,31	49,49

2/ C. Masses corrigées de la valeur des blancs analytiques (en ng par demi-membrane)

	V51	Ni60	Cu65	Al27	Mg24	Cr52	Zn64	Cd112	Pb208	Mn55	Fe56
moyenne blanc	0,10	2,83	5,15	66,55	24,68	92,55	16,91	-0,01	4,32	1,20	26,00
LD (3*ecart-type)	3,00	3,38	5,06	49,70	6,19	54,27	19,76	0,05	5,07	0,21	16,55
18-05-10 VMF Amont PM1	< LD*	< LD	< LD	< LD	13,47	< LD	26,50	< LD	49,46	1,76	27,17
18-05-10 VMF Amont PM0.1	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	25,01	1,37	24,99
18-05-10 VMF Aval PM1	< LD	< LD	< LD	< LD	11,87	< LD	< LD	< LD	31,86	76,72	51,59
18-05-10 VMF Aval PM0.1	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	73,16	36,95
21-05-10 VMF Amont PM1	< LD	14,46	< LD	< LD	9,48	< LD	< LD	< LD	13,80	2,58	101,09
21-05-10 VMF Aval1 PM1	< LD	< LD	< LD	116,11	21,35	< LD	< LD	< LD	6,55	406,21	102,87
21-05-10 VMF Aval1 PM0.1	< LD	< LD	< LD	234,56	27,66	< LD	< LD	< LD	8,40	690,97	164,59
21-05-10 VMF Aval2 PM1	< LD	< LD	< LD	57,44	9,80	< LD	< LD	< LD	14,61	131,52	37,71
21-05-10 VMF Aval2 PM0.1	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	17,00	173,82	49,97
17-06-10 VMF Amont PM1	< LD	< LD	14,96	51,34	35,10	< LD	< LD				
17-06-10 VMF Amont PM0.1	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	48,21	< LD	< LD
17-06-10 VMF Aval 1 PM1	3,86	< LD	< LD	207,34	114,40	< LD	< LD	< LD	6,08	823,89	214,31
17-06-10 VMF Aval1 PM0.1	< LD	< LD	< LD	83,75	19,89	< LD	< LD	< LD	7,11	259,93	71,65
17-06-10 VMF Aval2 PM1	< LD	< LD	< LD	72,83	56,07	< LD	< LD	< LD	40,54	85,44	36,57
17-06-10 VMF Aval2 PM0.1	< LD	6,86	< LD	< LD	8,22	< LD	< LD	< LD	< LD	47,11	23,49

* <LD : inférieur à la limite de détection, calculée comme étant trois fois l'écart-type sur les blancs analytiques

2/ D. Concentrations atmosphériques en ng/m³

	V (m3) pour 1/2 filtre	V prélevé (m3)	V51	Ni60	Cu65	Al27	Mg24	Cr52	Zn64	Cd112	Pb208	Mn55	Fe56
18-05-10 VMF Amont PM1	0,264	0,528	< LD	< LD	< LD	< LD	51,01	< LD	100,36	< LD	187,34	6,65	102,91
18-05-10 VMF Amont PM0.1	0,264	0,528	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	94,74	5,18	94,67
18-05-10 VMF Aval PM1	0,267	0,533	< LD	< LD	< LD	< LD	44,53	< LD	< LD	< LD	119,56	287,89	193,60
18-05-10 VMF Aval PM0.1	0,267	0,533	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	274,51	138,66
21-05-10 VMF Amont PM1	0,264	0,527	< LD	54,89	< LD	< LD	35,97	< LD	< LD	< LD	52,39	9,80	383,64
21-05-10 VMF Aval1 PM1	0,263	0,526	< LD	< LD	< LD	441,48	81,16	< LD	< LD	< LD	24,91	1545	391,16
21-05-10 VMF Aval1 PM0.1	0,263	0,526	< LD	< LD	< LD	891,87	105,17	< LD	< LD	< LD	31,96	2627	625,83
21-05-10 VMF Aval2 PM1	0,265	0,529	< LD	< LD	< LD	217,15	37,07	< LD	< LD	< LD	55,25	497,22	142,56
21-05-10 VMF Aval2 PM0.1	0,265	0,529	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	64,29	657,17	188,91
17-06-10 VMF Amont PM1	0,266	0,532	< LD	< LD	56,26	193,01	131,96	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
17-06-10 VMF Amont PM0.1	0,266	0,532	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	181,23	< LD	< LD
17-06-10 VMF Aval 1 PM1	0,265	0,529	14,58	< LD	< LD	783,88	432,52	< LD	< LD	< LD	22,97	3115	810,26
17-06-10 VMF Aval1 PM0.1	0,265	0,529	< LD	< LD	< LD	316,63	75,20	< LD	< LD	< LD	26,86	982,73	270,90
17-06-10 VMF Aval2 PM1	0,263	0,525	< LD	< LD	< LD	277,45	213,60	< LD	< LD	< LD	154,42	325,47	139,31
17-06-10 VMF Aval2 PM0.1	0,263	0,525	< LD	26,13	< LD	< LD	31,32	< LD	< LD	< LD	< LD	179,45	89,50

* <LD : inférieur à la limite de détection, calculée comme étant trois fois l'écart-type sur les blancs analytiques