



HAL
open science

Etude du vieillissement des aérosols inorganiques industriels en milieu urbain

Sarah Guilbaud

► **To cite this version:**

Sarah Guilbaud. Etude du vieillissement des aérosols inorganiques industriels en milieu urbain. Génie chimique. Université du Littoral Côte d'Opale, 2018. Français. NNT : 2018DUNK0524 . tel-02191489

HAL Id: tel-02191489

<https://theses.hal.science/tel-02191489>

Submitted on 23 Jul 2019

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)

ETUDE DU VIEILLISSEMENT DES AEROSOLS INORGANIQUE INDUSTRIELS EN MILIEU URBAIN

Présentée par **Sarah GUILBAUD**

Soutenue le 20 décembre 2018

Composition du jury :

Rapporteurs :

Mme Camille DUMAT, Professeure à l'ENSAT, Institut National Polytechnique de Toulouse

Mr Bernard GROBETY, Professeur à l'Université de Fribourg, Faculté des Sciences (Suisse)

Examineurs :

Mme Marie CHOËL, Maître de Conférences à l'Université de Lille, Faculté des Sciences et Technologies

Mr Ari SETYAN, Chargé de recherches, EMPA (Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology), Dübendorf, Suisse et ETH Zürich (Suisse)

Directeurs de thèse :

Mme Karine DEBOUDT, Maître de conférences, ULCO, HDR

Mr Pascal FLAMENT, Professeur, ULCO



« Le succès est d'aller d'échec en échec sans perdre son enthousiasme »

Winston Churchill

À ma grand-mère,

Remerciements

Cette expérience riche et intense que furent ces trois années de thèse s'achève et il est temps pour moi de remercier celles et ceux qui m'ont permis de mener ce travail à bien... et de tenir jusqu'au bout !

Je remercie tout d'abord M. Hervé Delbarre, directeur du Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire. Je remercie également les membres du LPCA de m'avoir si bien accueillie et un grand merci particulier à Julien et Virginie pour votre aide précieuse quand il s'agissait de se dépêtrer du marasme administratif !

Je voudrais ensuite remercier chaleureusement mes directeurs de thèse, Karine Deboudt et Pascal Flament de m'avoir offert cette opportunité tout d'abord et de m'avoir si bien accompagnée durant ce travail. Ne venant pas du monde de la chimie pure et dure, vous m'avez fait confiance et ce fût une grande chance ! À l'aube de ma carrière professionnelle, je réalise combien vous m'avez appris durant ces trois années et vous en suis extrêmement reconnaissante. Merci pour votre gentillesse, votre écoute et votre disponibilité durant ces trois années.

Je souhaite également remercier Patrick Augustin et Marc Fourmentin qui m'ont également beaucoup apporté pendant cette thèse, bien que n'étant pas mes encadrants officiels. Merci pour votre aide technique tant pour la campagne terrain que pour le traitement de données. Merci Pat pour ton aide sur la compréhension de la dynamique atmosphérique autour d'un café et d'un Yop à la fraise tagada. Merci Marc pour ton aide avec le vilain microscope qui faisait toujours des caprices au mauvais moment... et pour avoir sauvé mes données de thèse ! On s'en souviendra de la livraison du ventilateur ! Et surtout, merci les copains d'avoir toujours été là pour m'encourager et me remonter le moral quand j'avais un coup de moins bien et pour tous les fous rires qui ont fait du bien pendant ces trois années.

Je tiens maintenant à remercier particulièrement les membres de mon jury : Camille Dumat, Marie Choël, Bernard Grobéty et Ari Setyan d'avoir fait le déplacement pour ma soutenance tout d'abord et d'avoir accepté de réviser mon travail. Ce fut très enrichissant d'échanger avec vous sur mon travail et je vous en remercie. Un merci tout particulier à Marie et Bernard Grobéty d'avoir également participé à mon second comité de thèse et pour vos conseils à cette époque, qui ont été précieux pour la fin de mon travail de thèse.

Je souhaite adresser des remerciements tous particuliers à Amaëlle Landais pour m'avoir encouragée à continuer dans la recherche. J'avais beaucoup appris auprès de toi lors de notre collaboration et ça m'a été bien utile durant cette thèse ! Si j'ai réussi à en arriver là aujourd'hui, c'est aussi grâce à toi. Je t'en remercie infiniment !

Merci également à la région Hauts-de-France et l'Agence Nationale de la Recherche via le Labex CaPPA d'avoir soutenu financièrement ce travail de thèse.

Merci aux membres du Centre Commun de Mesures pour votre aide lors de la campagne terrain et pour m'avoir permis d'utiliser vos instruments pour mes analyses. Surtout, merci Dorothée pour avoir pris le temps de me former sur l'ICP et avoir toujours trouvé un moment pour m'aider à mener à bien mes analyses. Merci à vous quatre pour votre gentillesse et votre disponibilité malgré vos emplois du temps plus que surchargés. La campagne terrain avec la brise en spray et la danse de la brise restera un grand moment !

Merci aussi à Mikel de m'avoir aidée pour les analyses par chromatographie ionique. Tu m'as fait gagner un temps précieux !

Un grand merci à Fabien Marteel, Frédéric Anceaux et vos gars pour votre aide sur la campagne terrain. Si la campagne s'est aussi bien déroulée, c'est aussi grâce à vous !

Un merci particulier à mes copains d'infortune qui m'ont soutenue et rassurée pendant ces trois années : Simone, Sohayb, Mireille, Alexandra, Elena, Amar... et surtout Clémence qui a toujours été là pour me booster, qui a organisé mon pot de thèse de main de maître en faisant même du "Mumsitting". Merci aussi à ceux avec qui j'ai partagé de grandes discussions philosophiques durant les pauses café ou les pauses déjeuner : Pascal M., François, Denis,

Yann, Thomas (et pour le voyage de la petite minette de thèse vers son nouveau chez-soi), Anthony, Perrine, Sylvain, Eric, Pierre.

Enfin, je tiens à remercier tout particulièrement ma famille et ma belle-famille de m'avoir toujours soutenue et accompagnée pour mener à bien mes études. Merci aux copains d'ici et d'ailleurs : Vincent, Mélissa, Lola, Claire, Virginie, Dom, Marie, Alban... pour m'avoir beaucoup soutenue et encouragée à l'une ou l'autre des étapes de cette thèse.

Et surtout merci à toi, Mathieu qui a dû me supporter dans toutes les étapes de cette thèse, bonnes ou mauvaises. Tu as toujours su trouver les mots pour me remonter le moral et me rebooster quand j'en avais besoin.



Merci à tous !

Table des matières

Remerciements	7
Introduction	27
CHAPITRE 1	31
LES AEROSOLS ATMOSPHERIQUES	31
I. Formation et classification des aérosols	31
II. Origine et composition chimique des aérosols	35
II.1. Sources des aérosols	36
II.2. Composition chimique des aérosols	38
III. Intérêts de l'étude des aérosols	41
III.1. Impacts climatiques	42
III.2. Impacts sanitaires des aérosols	44
<i>III.2.a. Particules et appareil respiratoire</i>	44
<i>III.2.b. Particules et santé</i>	45
IV. Etat de mélange des aérosols atmosphériques	47
IV.1. Impact de l'état de mélange sur les propriétés optiques et physico-chimiques des aérosols	48
IV.2. Descriptions de l'état de mélange	49
<i>IV.2.a. Méthodes qualitatives</i>	49
<i>IV.2.b. Méthodes quantitatives</i>	53
CHAPITRE 2	61
METHODOLOGIE DE CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES PARTICULES	61
I. Prélèvement des aérosols atmosphériques	61
II. Analyse individuelle de particules par MEB-EDX	64
II.1. Microscopie Electronique à Balayage associée à la spectrométrie d'émission X	64
II.2. Automatisation de l'analyse de particules par MEB-EDX en mode automatique	67
II.3. Quantification chimique élémentaire des particules	69
<i>II.3.a. Extraction du fond continu</i>	70
<i>II.3.b. Déconvolution des raies d'émission X</i>	73
<i>II.3.c. Méthodes de quantification</i>	75
II.4. Classification statistique des particules analysées en cryo-MEB-EDX	82
III. Analyses globales de particules	87
III.1. Analyse par chromatographie ionique	87
III.2. Analyse des éléments inorganiques totaux	89
<i>III.2.a. Minéralisation des particules</i>	89
<i>III.2.b. Validation de la méthodologie d'analyse</i>	90

IV. Caractérisations <i>in situ</i>	91
IV.1. Le compteur optique de particules (OPC)	91
IV.2. L'analyseur de mobilité différentielle couplé à un compteur de noyaux de condensation (SMPS)	92
V. Méthodologie de calcul de l'indice d'état de mélange	93
V.1. Calcul de l'indice de diversité intraparticulaire D_α	93
V.2. Calcul de l'indice de diversité interparticulaire D_γ	97
CHAPITRE 3	99
DEVELOPPEMENT D'UNE METHODOLOGIE D'ANALYSE DES AEROSOLS INORGANIQUESE SECONDAIRES PAR CRYO-MICROSCOPIE	99
I. Le phénomène de dégradation sous le faisceau électronique	100
I.1. Mécanismes physico-chimiques à l'origine du "beam damage"	100
I.2. Relation entre dose d'électrons et dégradation	104
I.3. Caractéristiques des échantillons sensibles au "beam damage"	106
I.4. Facteurs limitant les effets du "beam damage"	107
I.4.a. La tension d'accélération	107
I.4.b. Le courant de sonde	108
I.4.c. La métallisation de l'échantillon	110
I.4.d. Le support de collecte de l'échantillon	112
I.4.e. La cryo-microscopie	113
II. Observation de particules par cryo-SEM	115
II.1. Principe de fonctionnement	116
II.2. Elaboration d'un protocole spécifique pour l'étude des aérosols atmosphériques par cryo-microscopie	125
II.2.a. Précautions à prendre avant la cryo-préparation	125
II.2.b. Elimination des artefacts visibles de glace	126
II.2.b.i. Vérification de la formation éventuelle de glace dans la chambre du microscope	127
II.2.b.ii. Vérification de la formation éventuelle de glace dans la chambre de cryo-préparation	128
II.2.b.iii. Vérification de la formation éventuelle de glace au sein du "slush pot"	129
II.2.b.iv. Modifications apportées au protocole standard de cryo-préparation	130
II.2.c. Obtention d'un signal d'oxygène stable	131
III. Analyse de particules par cryo-SEM-EDX	134
II.1. Nitrate de potassium KNO_3	136
II.2. Particules les plus sensibles	141
III. Détermination des conditions optimales de stockage des échantillons	146
IV. Validation de la méthodologie d'analyse de particules atmosphériques par cryo-microscopie en mode automatisé	153
CHAPITRE 4	157
CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE ET ETUDE DU VIEILLISSEMENT DES PARTICULES INORGANIQUESE URBANO-INDUSTRIELLES	157
I. Description des sites d'étude	157
II. Conditions météorologiques et granulométrie des particules collectées	159
II.1. Journée du 4 juillet 2017	159
II.2. Journée du 5 juillet 2017	162
III. Vue d'ensemble des particules analysées	165
IV. Caractérisation des particules au site source	170

V. Caractérisation des particules échantillonnées sur les sites récepteurs	179
V.1. Armbouts-Cappel le 4 juillet 2017	179
V.2. Le Puythouck, 5 juillet 2017	184
VI. Evolution de l'état de mélange	188
VI.1. Analyse globale des échantillons de la campagne de mesures	188
VI.2. Evolution de l'indice d'état de mélange	189
VII. Apport de la cryo-microscopie à l'étude de la réactivité des particules inorganiques caractéristiques d'un environnement sous forte influence industrielle	192
VII.1. Caractérisation à l'échelle individuelle de particules collectées en zone industrielle	192
VII.2. Evolution des particules entre la zone source et les sites récepteurs	193
Conclusion	197
Références bibliographiques	201
Communications	213
Annexes : Données analytiques	218
A. Résultats de la Classification Hiérarchique Ascendante	218
B. Résultats des analyses chimiques globales	226
Résumé	228
Abstract	229

Table des figures

Figure 1 : Représentation schématique des sources, compositions, modes de transport et de dépôt et impacts climatiques et biogéochimiques des aérosols [Mahowald <i>et al.</i> , 2011]	27
Figure 2 : Classification et dénomination des particules atmosphériques en fonction de leur diamètre aérodynamique	32
Figure 3 : Schéma de la distribution granulométrique des aérosols et de leurs mécanismes de formation et de déposition adapté de Bréant [2017]	35
Figure 4 : Images de particules anthropiques (A-C) et naturelles (D-I) [Giéré & Querol, 2010]	36
Figure 5 : Contributions moyennes annuelles des différents composants des fractions PM _{2.5} et PM _{2.5-10} observées sur différents sites européens avec la part des aérosols primaires (1aires) et secondaires (2aires)	40
Figure 6 : Forçage radiatif global du système climatique en 2011 par rapport à 1750 (source : IPCC, 2013)	42
Figure 7 : Echelles de temps des effets physico-chimiques et biogéochimiques des aérosols, adapté de Mahowald <i>et al.</i> [2011]	43
Figure 8 : Organes respiratoires exposés aux particules fines et diamètres aérodynamiques associés [Borgie, 2014]	45
Figure 9 : Schéma présentant un mélange externe pur (a), un mélange interne intermédiaire (b) et un mélange interne pur (c) de particules intégrant trois espèces chimiques différentes, symbolisées par les couleurs bleue, verte et marron	47
Figure 10 : Morphologie et composition d'une particule de sel marin fraîche collectée en mer de Chine et observée par microscopie électronique à balayage [Li <i>et al.</i> , 2016]	50
Figure 11 : Observation par microscopie électronique en transmission de particules en mélange interne [Unga, 2017]	50
Figure 12 : Observation par microscopie électronique en transmission d'une particule riche en soufre contenant deux inclusions métalliques et spectres EDX des dites inclusions [Li <i>et al.</i> , 2014]	51

Liste des figures

- Figure 13 : Cartographie chimique élémentaire d'une particule observée par microscopie électronique à balayage couplée à de l'observation en transmission [Li *et al.*, 2014] 51
- Figure 14 : Cartographie chimique de particules observées par fluorescence. Les parties organiques sont identifiées en vert, les parties inorganiques en bleu et le carbone élémentaire en rouge [O'Brien *et al.*, 2015] 52
- Figure 15 : Images acquises par microscopie électronique à balayage (a), spectres de rayons X (b), spectres Raman (c) associés aux images Raman correspondantes (d) d'une particule de poussière minérale en mélange interne avec des nitrates (adapté de Sobanska *et al.* [2012]) 52
- Figure 16 : Diagramme d'état de mélange illustrant la relation entre la diversité par particule D_α , la diversité totale D_γ et l'indice d'état de mélange pour des populations d'aérosols [Riemer & West, 2013] 56
- Figure 17 : Composés non-carbonés (en altitude versus au niveau du sol) identifiés à partir des analyses XRF [Mishra *et al.*, 2018] 58
- Figure 18 : Relation entre la diversité moyenne par particule D_α et la diversité moyenne de la population totale D_γ , les valeurs sont triées par heure de la journée (N = 26 jours) [Healy *et al.*, 2014] 59
- Figure 19 : Diagramme représentant l'état de mélange de 384 populations de particules collectées lors de différentes campagnes [Ching *et al.*, 2017] 60
- Figure 20 : Efficacité de collecte d'un étage d'impaction en fonction du diamètre aérodynamique des particules [Hinds, 2012] 62
- Figure 21 : Schéma de principe de fonctionnement [Kleitz & Boulaud, 1995] et photo d'un impacteur en cascade 62
- Figure 22 : Photo d'un impacteur en cascade Sioutas® (source : <https://aesolutions.com/sioutas-cascade-impactor>) 63
- Figure 23 : Schéma d'un microscope électronique à balayage 64
- Figure 24 : Les différents types de particules et de rayonnements émis lors du bombardement d'un échantillon par un rayonnement électronique 66
- Figure 25 : Image en électrons secondaires de particules, collectées dans la zone industrielle de Dunkerque, acquise par microscopie électronique à balayage sur substrat en carbone Formvar® à une tension d'accélération de 15 kV, un courant de sonde de 300 pA et un grossissement de x7500 68
- Figure 26 : Champ d'observation présenté en Figure 25, acquis ici par détection des électrons rétrodiffusés à un grossissement de x7500 68

Figure 27 : Image binaire obtenue après application des seuils de niveau de gris à l'image acquise en Figure 26 par détection des électrons rétrodiffusés	69
Figure 28 : Image binaire finale obtenue après traitement d'image permettant un repérage couleur individuel des différentes particules	69
Figure 29 : Spectres d'émission X d'une particule de NaCl illustrant le rayonnement continu de freinage ou "Bremsstrahlung" (en orange)	70
Figure 30 : Influence de la méthode d'extraction du fond continu ("Math", "MEB" ou "MET") sur la quantification élémentaire par la méthode de Cliff-Lorimer et ce pour une déconvolution gaussienne des raies d'émission (barres d'erreur à ± 2 écarts-type)	72
Figure 31 : Influence de la méthode de déconvolution des raies d'émission ("Gauss", "Bayes" et "Séries") sur la quantification élémentaire de particules "modèles".	74
Figure 32 : Evolution en unité arbitraire de l'ionisation en fonction de la profondeur (source : Northern Arizona University)	78
Figure 33 : Influence de la méthode de quantification utilisée (P/B ZAF, Phi Rho Z, Cliff-Lorimer) sur les valeurs des concentrations atomiques obtenues pour les particules modèles, après extraction du fond continu par la méthode "MET" et une modélisation gaussienne des raies d'émission (barres d'erreur à ± 2 écarts-type)	78
Figure 34 : Quantification élémentaire (% atomique) utilisant la combinaison "MEB/Gauss/Phi Rho Z" pour les 5 composés modèles étudiés (barres d'erreur à ± 2 écarts-type)	80
Figure 35 : Simulation de la trajectoire de 500 électrons au sein d'une particule de CaCO_3 déposée sur film de polymère de type Formvar [®] de 50 nm d'épaisseur	81
Figure 36 : Exemple d'arbre des correspondances des compositions élémentaires de particules, obtenu par Classification Hiérarchique Ascendance sur Composantes Principales	83
Figure 37 : Taux de recouvrement obtenus pour l'échantillon certifié NIES CRM n°28 "Urban Aerosols" analysé par ICP-OES, après minéralisation selon notre protocole. Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type	90
Figure 38 : Principe de fonctionnement d'un compteur optique de particules	91
Figure 39 : Schéma d'un analyseur SMPS [Kim <i>et al.</i> , 2009]	92
Figure 40 : Illustration de l'effet du "beam damage" sur une particule de nitrate d'ammonium [Szalóki <i>et al.</i> , 2001]	99
Figure 41 : Particule de sulfate d'ammonium (a) ayant subi le phénomène de "beam damage" après une durée d'observation de 5 s (b), avec une tension d'accélération de 15 kV et un courant de sonde de 350 pA	100
Figure 42 : Classification des dommages radiatifs en fonction du type de diffusion électronique et selon les effets produits dans l'échantillon [Egerton <i>et al.</i> , 2004]	101

Liste des figures

- Figure 43 : Représentation schématique des modes de dissipation de l'énergie d'une molécule excitée. Les flèches dirigées vers le bas indiquent une absorption d'énergie et les flèches pointées vers le haut indiquent une dissipation d'énergie, adapté de Stenn & Bahr [1970] 102
- Figure 44 : Image acquise en microscopie électronique en transmission de points de contamination en carbone inscrits dans une membrane de nitrure de silicium par une sonde électronique à 200 kV [Egerton *et al.*, 2004] 104
- Figure 45 : Déplacement moyen des quatre sous-zones dans les coins, des huit sous-zones en bordure et des quatre sous-zones du centre en fonction de la dose d'électrons accumulée en $e/\text{Å}^2$ [Leijten *et al.*, 2017] 105
- Figure 46 : Diagramme représentant l'évolution de la dose d'électrons par unité de surface (C/cm^2), en fonction du diamètre des particules pour différentes valeurs de courant de sonde et de temps d'acquisition 109
- Figure 47 : Variation de l'intensité de la raie K mesurée sur des substrats de Be, Al, Si et Ag pour le (a) N ; (b) O et (c) S émis par des particules de sulfate d'ammonium de $1,0 \mu\text{m}$ de diamètre [Worobiec *et al.*, 2003] 112
- Figure 48 : Images par microscopie électronique en transmission (cryo-TEM) de particules de sulfate d'ammonium mélangées avec des composés organiques [Veghte *et al.*, 2014] 114
- Figure 49 : Photo du microscope électronique à balayage et du système cryogénique associé (crédits : Marc Fourmentin) 116
- Figure 50 : Photo du récipient de stockage ou "storage pot" permettant de conserver l'échantillon sous vide durant certaines parties de la cryo-préparation (source : manuel d'utilisation QUORUM®) 117
- Figure 51 : Photo du récipient à azote pâteux ou "slush pot" (source : manuel d'utilisation QUORUM®) 117
- Figure 52 : Photo de la chambre de cryo-préparation (source : manuel d'utilisation QUORUM®) 118
- Figure 53 : Images obtenues par microscopie électronique en transmission (cryo-TEM) et diffractogrammes de (a) glace hexagonale, (b) de glace cubique et (c) de glace vitreuse et de sphères de polystyrène [Dubochet *et al.*, 1982] 119
- Figure 54 : Images de grilles TEM avec particules modèles de NaCl contaminées par des artefacts de glace 120
- Figure 55 : Evolution du rapport du nombre de coups par seconde de C/O pour une grille de microscopie vierge de type Formvar® et évolution des spectres EDX de cette grille au cours du temps. 121
- Figure 56 : Image de particules modèles de nitrate d'ammonium sur grille TEM, recouvertes en partie de glace et observées par cryo-microscopie électronique à balayage, à une tension

- d'accélération de 15 kV, un courant de sonde de 300 pA, un grossissement de x8500 et une température de -120°C 121
- Figure 57 : (a) Image, à un grossissement de x12000, d'une particule de sulfate d'ammonium sur grille TEM, observée par cryo-microscopie et présentant une légère déformation de son contour causée par la cristallisation de glace et (b) image, à un grossissement de x14000, de particules modèles de nitrate d'ammonium sur grille TEM, observées par cryo-microscopie et présentant une déformation morphologique importante due à la cristallisation de glace. 122
- Figure 58 : Formes différentes de contamination en glace d'un échantillon. (a) Cristaux de glace hexagonale formés dans de l'air humide et déposés durant la cryo-préparation de l'échantillon et durant son transfert dans la chambre du microscope. (b) Agglomérats de cristaux de glace hexagonale formés par condensation d'air humide sur de l'azote liquide. (c) Couche d'eau vitreuse déposée dans le microscope sur un fin film vitrifié. Les cristaux de glace hexagonale déposés sur l'échantillon ont été assombris, révélant ainsi la couche de contamination et démontrant que les molécules d'eau proviennent principalement d'une seule direction. (d) Cristaux de glace cubique formés par dépôt de vapeur d'eau dans le microscope de manière similaire mais plus rapide que dans le cas (c) [Dubochet *et al.*, 1988] 123
- Figure 59 : Schéma représentant les étapes standards de cryo-préparation, recommandés par le fabricant, ainsi que les températures d'échantillon et les niveaux de vide associés 126
- Figure 60 : Image à un grossissement de x33 d'une grille TEM vierge renforcée au Formvar[®], préparée avec le protocole de cryo-préparation initial 128
- Figure 61 : Image (a) à un grossissement de x35 de la grille TEM vierge analysée lors du test de vérification de l'apport de glace par la chambre du microscope et (b) d'un zoom sur cette même grille, à un grossissement de x3500 sur le film de carbone Formvar[®] de la grille 128
- Figure 62 : Image de la grille TEM vierge utilisée lors du test de vérification de l'apport de glace par la chambre de cryo-préparation 129
- Figure 63 : Images (a) de la grille TEM vierge (x35) utilisée pour le test de vérification de l'apport de glace par le "slush pot" et (b) d'un zoom (x190) du film de carbone de la grille, présentant de nombreux cristaux de glace. Les flèches mauves identifient certains artefacts de glace visibles 130
- Figure 64 : Image à un grossissement de x33, d'une grille TEM vierge après le protocole de cryo-préparation modifié 131
- Figure 65 : Diagramme de phase de l'eau en fonction de la température et de la pression et conditions de cryo-observation par le protocole standard 132
- Figure 66 : Diagramme de phase de l'eau en fonction de la température et de la pression et conditions de cryo-observation par le protocole optimisé 133

Liste des figures

- Figure 67 : (a) Spectres d'une particule de chlorure de sodium analysée après cryo-préparation avec le protocole optimisé à $t = 0$ et 3 heures plus tard. (b) Photo des particules de NaCl après un séjour de 3 heures dans la chambre du microscope 134
- Figure 68 : Schéma représentant les étapes de cryo-préparation, ainsi que les températures d'échantillon et les niveaux de vide associés, pour le protocole optimisé final. Les parties en rouge correspondent aux points du protocole initial qui ont été modifiés 134
- Figure 69 : Evolution de la dose surfacique en fonction de la taille 136
- Figure 70 : Fenêtres énergétiques utilisées pour le calcul du rapport signal sur bruit de la raie d'émission K_{α} de l'azote 137
- Figure 71 : Pourcentage de particules ayant un signal d'azote détectable en fonction de la dose surfacique d'électrons. Le nombre de particules analysées pour chaque classe de D_e est indiqué en haut de chaque histogramme 138
- Figure 72 : Rapport du nombre de coups totaux de N sur K en fonction de la dose surfacique d'électrons (en C/cm^2) pour différentes valeurs de courant de sonde et de temps d'acquisition 139
- Figure 73 : Pourcentage de particules ayant un signal d'azote détectable en fonction de la dose surfacique d'électrons. Le nombre de particules analysées pour chaque classe de D_e est indiqué en haut de chaque histogramme 142
- Figure 74 : Pourcentage de particules ayant un signal de soufre détectable en fonction de la dose surfacique d'électrons. Le nombre de particules analysées pour chaque dose D_e est indiqué en haut de chaque histogramme 143
- Figure 75 : Evolution en nombre de coups par seconde de la raie K_{α} de l'azote pour des particules modèles de sulfate d'ammonium en fonction de la dose surfacique d'électrons (en C/cm^2), pour différents temps d'acquisition et courants de sonde 143
- Figure 76 : Evolution en nombre de coups par seconde de la raie K_{α} du soufre pour des particules modèles de sulfate d'ammonium en fonction de la dose surfacique d'électrons (en C/cm^2), pour différents temps d'acquisition et courants de sonde 144
- Figure 77 : Pourcentage de particules ayant un signal d'azote détectable en fonction de la dose surfacique d'électrons. Le nombre de particules analysées pour chaque classe de D_e est indiqué en haut de chaque histogramme 145
- Figure 78 : Evolution en nombre de coups par seconde de la raie K_{α} de l'azote pour des particules de nitrate d'ammonium (de diamètre compris entre 300 et 500 nm) en fonction de la dose surfacique d'électrons (en C/cm^2), pour différents temps d'acquisition et courants de sonde 146
- Figure 79 : Image de particules modèles de NH_4NO_3 de la grille témoin de la série 1 acquise par cryo-microscopie électronique à balayage (cryo-SEM), à une tension d'accélération de 15 kV, un courant de sonde de 300 pA et un grossissement de x1900 147

- Figure 80 : Images après un mois de stockage (a) de particules modèles de NH_4NO_3 de la grille stockée à température ambiante acquises par cryo-microscopie électronique à balayage (cryo-SEM) à une tension d'accélération de 15 kV, un courant de sonde de 300 pA et un grossissement de x2000 et (b) d'un zoom sur une particule de la même grille acquise à un grossissement de x10000 cette fois-ci 148
- Figure 81 : Image de particules modèles de NH_4NO_3 de la grille stockée un mois à $+4^\circ\text{C}$ acquise par cryo-microscopie électronique à balayage (cryo-SEM), à une tension d'accélération de 15 kV, un courant de sonde de 300 pA et un grossissement de x2500 148
- Figure 82 : Images de particules modèles de NH_4NO_3 de la grille stockée à -18°C acquise par cryo-microscopie électronique à balayage (cryo-SEM), à une tension d'accélération de 15 kV, un courant de sonde de 300 pA et un grossissement de x2500 149
- Figure 83 : Histogrammes représentant la distribution en taille des particules analysées sur la grille témoin et les grilles stockées à température ambiante, à 4°C et à -18°C après un mois de stockage. Le nombre de particules analysées pour chaque température est indiqué entre parenthèses 149
- Figure 84 : Images de particules modèles de NH_4NO_3 de la grille témoin acquises par cryo-microscopie électronique (cryo-SEM), à une tension d'accélération de 15 kV, un courant de sonde de 300 pA et un grossissement de x3000 150
- Figure 85 : Image de particules modèles de NH_4NO_3 de la grille stockée deux mois à 4°C acquise par cryo-microscopie électronique à balayage (cryo-SEM), à une tension d'accélération de 15 kV, un courant de sonde de 300 pA et un grossissement de x3700 151
- Figure 86 : Images de particules modèles de NH_4NO_3 de la grille stockée deux mois à -26°C acquises par cryo-microscopie électronique à balayage (cryo-SEM), à une tension d'accélération de 15 kV, un courant de sonde de 300 pA et un grossissement de x4000 151
- Figure 87 : Images de particules modèles de NH_4NO_3 de la grille stockée trois mois à -26°C acquises par cryo-microscopie électronique à balayage (cryo-SEM) à une tension d'accélération de 15 kV, un courant de sonde de 300 pA et un grossissement de x4000 152
- Figure 88 : Histogrammes représentant la distribution en taille des particules analysées sur la grille témoin, les grilles stockées à 4°C pendant deux et trois mois, les grilles stockées à -26°C pendant deux et trois mois. Le nombre de particules analysées pour chaque température de stockage est indiqué entre parenthèses 152
- Figure 89 : Proportions relatives des grands types de particules de diamètre compris entre 1 et $0\ \mu\text{m}$ identifiés sur l'échantillon prélevé à Armbouts-Cappel le 4 juillet 2017 et analysé (a) à température ambiante et (b) par cryo-microscopie 154
- Figure 90 : Carte de l'agglomération de Dunkerque et localisations géographiques de la zone industrielle de l'ouest dunkerquois (site source) et des sites récepteurs d'Armbouts-Cappel et du Puythouck 158

Liste des figures

Figure 91 : Carte de l'agglomération de Dunkerque et localisation géographique de la zone industrielle étudiée (site source) et du site récepteur le 4 juillet 2017	159
Figure 92 : Evolution temporelle de la concentration en particules sur le site de Fort-Mardyck le 4 juillet 2017	160
Figure 93 : Direction et vitesse du vent mesurées à Armbouts-Cappel le 4 juillet 2017	161
Figure 94 : Evolution temporelle de la concentration en particules sur le site d'Armbouts-Cappel le 4 juillet 2017	161
Figure 95 : Carte de l'agglomération de Dunkerque et localisation géographique de la zone industrielle étudiée (site source) et du site récepteur le 5 juillet	162
Figure 96 : Evolution temporelle de la concentration en particules sur le site de Fort-Mardyck le 5 juillet 2017. La période de mesures est indiquée par le cadre blanc	163
Figure 97 : Direction et vitesse du vent mesurées au Puythouck le 5 juillet 2017	164
Figure 98 : Evolution temporelle de la concentration en particules sur le site du Puythouck le 5 juillet 2017. La période de mesures est indiquée par le cadre blanc	164
Figure 99 : Carte de synthèse présentant les grands types de particules rencontrés sur la région dunkerquoise en fonction de leur origine	165
Figure 100 : Abondance relative des grands types de particules, déterminée par cryo-MEB-EDX en mode automatisé, pour l'ensemble des particules collectées durant la campagne de mesures (nombre de particules analysées : 6042)	167
Figure 101 : Composition chimique élémentaire moyenne des clusters identifiés par Classification Hiérarchique Ascendante pour l'ensemble des particules prélevées durant la campagne. Seuls les éléments structurants sont reportés	169
Figure 102 : Rétro-trajectoires de plusieurs heures des masses d'air arrivant sur le site de Fort-Mardyck les 4 et 5 juillet 2017	171
Figure 103 : Abondance relative des grands types de particules identifiés sur le site source : (a) le 4 juillet 2017 et (b) le 5 juillet 2017	172
Figure 104 : Particules atmosphériques typiquement observées par cryo-MEB-EDX dans les échantillons collectés au site source le 4 juillet 2017	173
Figure 105 : Particules atmosphériques typiquement observées par cryo-MEB-EDS dans les échantillons collectés au site source le 5 juillet 2017	174
Figure 106 : Abondance relative des grands types de particules collectées à Armbouts-Cappel	180
Figure 107 : Particules atmosphériques typiquement observées par cryo-MEB-EDX dans les échantillons collectés sur le site d'Armbouts-Cappel le 4 juillet 2017	181

- Figure 108 : Abondance relative des grands types de particules collectées sur le site du Puythouck 185
- Figure 109 : Particules atmosphériques typiquement observées par MEB-EDX dans les échantillons collectés sur le site du Puythouck le 5 juillet 2017 186
- Figure 110 : Histogrammes représentant les valeurs des indices d'état de mélange χ pour chacun des sites de prélèvements, selon la classe granulométrique considérée 190
- Figure 111 : Schéma bilan des particules identifiées dans les prélèvements collectés le 4 juillet 2017 et des processus atmosphériques associés supposés 194
- Figure 112 : Schéma bilan des particules identifiées dans les prélèvements collectés le 5 juillet 2017 et des processus atmosphériques associés supposés 196

Table des tableaux

Tableau 1 : Contributions des différents secteurs d'activités aux émissions de PM ₁₀ et PM _{2.5} en Ile-de-France en 2012	37
Tableau 2 : Répartition des principales espèces dans les fractions fines et grossière en fonction de leur origine	37
Tableau 3 : Définitions et notations des masses et fractions massiques définies à l'échelle de la particule N représente le nombre de particules de la population et A le nombre d'espèces chimiques [Riemer & West, 2013]	54
Tableau 4 : Définitions des entropies, de la diversité de particules et de l'indice d'état de mélange des aérosols, adapté de Riemer & West [2013]	55
Tableau 5 : Intervalles d'énergie utilisés dans cette étude pour l'extraction du bruit de fond lors de l'analyse automatisée des particules d'aérosols par MEB-EDX	71
Tableau 6 : Nombre et taille des particules modèles analysées dans le cadre de l'évaluation de l'impact de la méthode de déconvolution des raies d'émission sur la quantification élémentaire	74
Tableau 7 : Pourcentages atomiques moyens obtenus avec la combinaison "MET/Gauss/Cliff-Lorimer" pour la quantification des éléments Ca, S et O de 5 petites et de 5 grosses particules de CaSO ₄ , 2H ₂ O	79
Tableau 8 : Critères de sélection des particules basés sur les pourcentages massiques élémentaires au sein des particules. Les entrées sont appliquées dans l'ordre (de la première à la dernière ligne)	86
Tableau 9 : Concentration des blancs de terrain (µg/L) par classe granulométrique d'impaction et limite de détection, calculée sur 6 valeurs, pour l'analyse des cations analysés par chromatographie ionique	88
Tableau 10 : Concentration des blancs de terrain (µg/L) par classe granulométrique d'impaction et limite de détection, calculée sur 9 valeurs, pour l'analyse des anions analysés par chromatographie ionique	88
Tableau 11 : Programme thermique en deux étapes utilisé avec le digesteur micro-ondes	89

Tableau 12 : Masses volumiques utilisées dans le calcul de la masse des particules	95
Tableau 13 : Température d'ébullition de certains des principaux composés atmosphériques présents dans les prélèvements réalisés dans la zone industrielle de Dunkerque	107
Tableau 14 : Conductivités thermiques en $W.m^{-1}K^{-1}$ de composés communément rencontrés en analyse chimique de particules atmosphériques ou utilisés comme "coating" lors de la préparation d'échantillons analysés par microscopie électronique	111
Tableau 15 : Dose critique D_c pour la destruction de parties cristallines dans des films aromatiques déposés sur du carbone fin (avec ou sans fin dépôt de 10 nm de carbone) et dans de la paraffine cristalline (avec ou sans dépôt de SiO) [Egerton, 2013]	112
Tableau 16 : Evolution de la dose caractéristique D_c à laquelle un élément n'est plus détectable (mesurée par core-loss spectroscopy) selon la température de l'échantillon [Egerton, 2013]	115
Tableau 17 : Paramètres d'observation fixés et valeurs de courant de sonde et de temps d'acquisition utilisés pour l'étude paramétrique sur particules modèles de KNO_3	136
Tableau 18 : Couples "courant de sonde-temps d'acquisition spectrale" sélectionnées correspondant à une valeur de dose proche de la dose critique et étudiés par la suite	135
Tableau 19 : Valeurs du rapport N/bruit et des erreurs relatives et absolues associées pour les combinaisons "courant de sonde-temps d'acquisition" sélectionnés (5 particules sont analysées pour chacun de ces couples)	139
Tableau 20 : Paramètres d'observation fixés et valeurs de courant de sonde et de temps d'acquisition utilisés pour l'étude paramétrique sur particules modèles de $(NH_4)_2SO_4$ et NH_4NO_3	140
Tableau 21 : Nombre de particules et conditions opératoires utilisées pour l'analyse de l'échantillon d'Armbouts-Cappel prélevé le 4 juillet 2017 et analysé (a) à température ambiante et (b) par cryo-microscopie	153
Tableau 22 : Caractéristiques et données météorologiques des journées de mesures obtenues avec la station météorologique portable installée sur le toit de la Station Mobile Atmosphérique (UMA) du LPCA	158
Tableau 23 : Abondance relative des grands types de particules, déterminée par cryo-MEB-EDX en mode automatisé, pour l'ensemble des particules collectées durant la campagne de mesures (nombre de particules analysées : 6042)	169
Tableau 24a : Composition chimique élémentaire moyenne (en % massique) des grands types de particules identifiés dans la fraction 0,25-1 μm , sur le site source le 4 juillet 2017	175
Tableau 24b : Composition chimique élémentaire moyenne (en % massique) des grands types de particules identifiés dans la fraction 1-2,5 μm , sur le site source le 4 juillet 2017	174

Liste des tableaux

Tableau 24c : Composition chimique élémentaire moyenne (en % massique) des grands types de particules identifiés dans la fraction 2,5-10 μm , sur le site source le 4 juillet 2017
175

Tableau 25a : Composition chimique élémentaire moyenne (en % massique) des grands types de particules identifiés dans la fraction submicronique, sur le site source le 5 juillet 2017
175

Tableau 25b : Composition chimique élémentaire moyenne (en % massique) des grands types de particules identifiés dans la fraction supermicronique sur le site source le 5 juillet 2017
176

Tableau 26a : Composition chimique élémentaire moyenne (en % massique) des grands types de particules identifiés dans la fraction submicronique sur le site récepteur d'Armbouts-Cappel 180

Tableau 26b : Composition chimique élémentaire moyenne (en % massique) des grands types de particules identifiés dans la fraction supermicronique, sur le site d'Armbouts-Cappel
181

Tableau 27a : Composition chimique élémentaire moyenne (en % massique) des grands types de particules identifiés dans la fraction submicronique, collectées sur le site du Puythouck
184

Tableau 27b : Composition chimique élémentaire moyenne (en % massique) des grands types de particules identifiés dans la fraction supermicronique, collectées sur le site du Puythouck p185

Tableau 29 : Concentrations en éléments majeurs inorganiques solubles et en métaux exprimées en ng/m^3 selon la classe granulométrique considérée 189

Tableau 30 : Valeurs des diversités intra- et interparticulaire et des indices d'état de mélange associés pour chacun des échantillons 190

Introduction

Les aérosols atmosphériques sont des particules solides et/ou liquides en suspension dans l'air et dont la vitesse de chute est négligeable. En sont exclues les gouttelettes d'eau et les cristaux de glace constitutifs des nuages [Calvo *et al.*, 2013]. On distingue deux types d'aérosols atmosphériques : les aérosols primaires, directement émis dans l'atmosphère, et les aérosols secondaires qui se forment dans l'atmosphère à partir de gaz précurseurs ou résultent d'une évolution physico-chimique des aérosols primaires. À l'échelle globale, les aérosols primaires sont principalement d'origine naturelle comme par exemple les particules biogéniques ou marines (Figure 1), alors que les aérosols secondaires sont principalement d'origine anthropique comme par exemple les particules d'origine urbaine ou agricole.

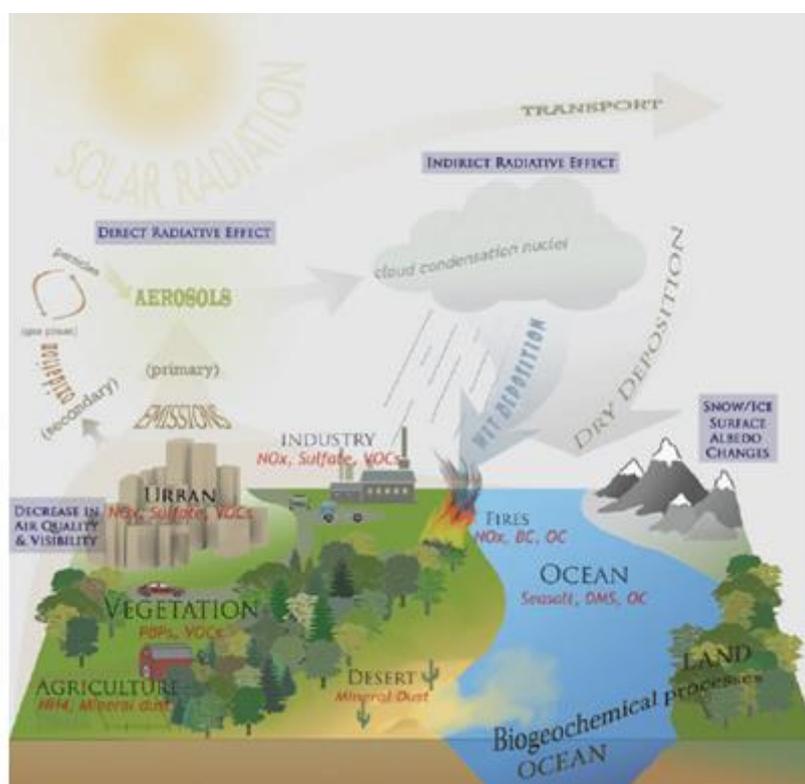


Figure 1 : Représentation schématique des sources, compositions, modes de transport et de dépôt et impacts climatiques et biogéochimiques des aérosols [Mahowald *et al.*, 2011]

La distribution des espèces chimiques au sein des particules, définie comme l'état de mélange des aérosols, a un impact sur leurs propriétés physico-chimiques, mais également en matière de santé publique, la concomitance de plusieurs composés chimiques ayant un impact sur le fonctionnement du métabolisme humain, au sein d'une même particule pouvant, par exemple, entraîner une toxicité accrue de celles-ci. [Kajino *et al.* \[2014\]](#) ont par exemple montré que l'efficacité de dépôt des particules, et donc leur toxicité, dans le système respiratoire est dépendante de leur état de mélange ainsi que de leur caractère hygroscopique. Ainsi, des particules de suie âgées, c'est-à-dire contenant en mélange interne des éléments autres que le carbone et l'oxygène, et très hygroscopiques se déposent moins efficacement dans l'appareil respiratoire que des particules de suie fraîchement émises et moins hygroscopiques.

Dans ce cadre, le principal objectif de ces travaux de thèse était de développer une méthodologie permettant de rendre compte de l'évolution physico-chimique des aérosols inorganiques industriels en champ proche, c'est-à-dire sur quelques milliers de mètres, et notamment de l'évolution de leur état de mélange.

L'analyse globale des particules atmosphériques fournit une information sur la composition moyenne de l'échantillon ou par classe granulométrique lors de prélèvements par impaction en cascade [\[Demokritou *et al.*, 2004\]](#), mais ne donne aucune indication sur l'état de mélange des composés au sein des particules. Seules les techniques d'analyses individuelles de particules permettent une caractérisation plus fine de la nature des particules [\[Chen *et al.*, 2005\]](#) et renseignent sur cet état de mélange.

L'analyse individuelle de particules présente également l'avantage de pouvoir corréler la morphologie d'une particule avec sa composition chimique [\[Ebert *et al.*, 2000\]](#).

Il existe de nombreuses techniques d'analyses physico-chimiques individuelles de particules [\[Ault and Axson, 2016\]](#), dont certaines, dites "on-line", sont mises en œuvre directement sur le terrain, comme l'ATOF-MS (Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometry) ou l'OPC (Optical Particle Counter) et d'autres, dites "off-line", sont effectuées *a posteriori* en laboratoire, à partir de particules collectées sur des supports adéquats. On y trouve par exemple la MEB-EDX (Microscopie Electronique à Balayage couplée à la spectrométrie d'émission X), la TEM-EELS (Microscopie Electronique à Transmission associée à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons), la microspectrométrie Raman ou Infra-Rouge.

Le principal avantage des techniques "off-line" réside dans la facilité et le faible coût de prélèvement des aérosols réalisé en amont, permettant ainsi de multiplier les points de

prélèvements et de pouvoir les déplacer très rapidement si besoin (échantillonnage mobile). En revanche, ces techniques d'analyses "off-line" sont fastidieuses car pour avoir des données représentatives de la masse d'air collectée, il est nécessaire d'analyser un très grand nombre de particules par échantillon (plusieurs centaines pour avoir une bonne représentation statistique). L'automatisation de l'analyse par MEB-EDX, grâce à un traitement d'image adapté et une reconnaissance automatique des particules, en fait alors une technique de choix pour la caractérisation des particules atmosphériques.

Néanmoins, des difficultés existent quand il s'agit de réaliser une analyse chimique élémentaire des particules atmosphériques par MEB-EDX, notamment lorsque l'on s'intéresse aux aérosols secondaires, dont la prise en compte dans l'évaluation du niveau de contamination de l'air ambiant est relativement récente, mais totalement indispensable.

L'aérosol secondaire contient en effet, généralement, une part importante de composés semi-volatils générés à partir de gaz précurseurs. Ces composés sont hélas souvent instables sous le faisceau électronique du microscope et se dégradent plus ou moins rapidement lors de leur observation. Ainsi, un des challenges de cette thèse a été de limiter ce phénomène de dégradation, phénomène encore appelé "beam damage", par l'optimisation de la méthodologie d'analyse des particules par cryo-microscopie. Il s'agissait notamment de l'adapter aux aérosols inorganiques industriels, particulièrement sensibles au phénomène de dégradation sous le faisceau.

La première étape de ce travail de thèse a donc consisté en la mise au point de cette méthodologie permettant la caractérisation de l'état de mélange entre les composés secondaires (composés semi-volatils) et les aérosols primaires, et plus particulièrement en zone industrielle et urbaine.

Dans un second temps, une campagne d'échantillonnage a été réalisée durant l'été 2017 à proximité immédiate de l'une des zones industrielles de Dunkerque, ainsi qu'en zone péri-urbaine, ceci afin d'étudier, entre autres, le vieillissement de ces aérosols inorganiques industriels, grâce notamment à la caractérisation de leur état de mélange. Des prélèvements ont ainsi été analysés par cryo-microscopie selon le protocole de cryo-préparation optimisé auparavant.

Ce mémoire de thèse présente donc tout d'abord une synthèse de l'état des connaissances sur les caractéristiques physico-chimiques des particules atmosphériques et la

Introduction

caractérisation de leur état de mélange. La méthodologie analytique d'étude des particules par MEB-EDX, le calcul de l'indice d'état de mélange, ainsi que les matériels et méthodes utilisés dans le cadre de cette thèse sont présentés dans le second chapitre de ce manuscrit. Le troisième chapitre explique ensuite le phénomène de "beam damage" et décrit en détails le protocole d'analyse par cryo-microscopie électronique à balayage (cryo-MEB-EDX) élaboré durant cette étude. Enfin, le dernier chapitre présente les résultats de la campagne de terrain réalisée dans l'environnement industriel dunkerquois, ainsi qu'en zone péri-urbaine, afin d'étudier le vieillissement des aérosols collectés sous influence industrielle, au cours de leur trajet dans la couche limite atmosphérique.

Chapitre 1

Les aérosols atmosphériques

Ce travail de thèse s'intéresse à l'étude de l'état de mélange et du vieillissement des aérosols inorganiques industriels durant leur transport, notamment en zone urbaine. Avant de décrire la méthodologie développée dans ce cadre, ce premier chapitre présente un état de l'art des connaissances de la physico-chimie des aérosols atmosphériques, de leurs impacts (climatiques, environnementaux, sanitaires) et de l'étude de l'état de mélange intra- et extra-particulaire.

I. Formation et classification des aérosols

Par définition, un aérosol est une suspension de particules solides ou liquides, dans un gaz, pour lesquelles la vitesse de chute est négligeable [Renoux and Boulaud, 1998]. La taille des aérosols atmosphériques peut varier de quelques nanomètres à quelques centaines de microns et a une incidence sur leur comportement dans l'atmosphère [Calvo *et al.*, 2013].

Les aérosols sont communément classés selon le diamètre aérodynamique de leur phase particulaire (Figure 2). Le diamètre aérodynamique d_a d'une particule est défini comme 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} . Il est donné par la relation suivante [Renoux and Boulaud, 1998] :

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

(Équation 1)

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

Les aérosols n'ont pas tous une forme sphérique et c'est le facteur de forme qui va permettre d'apprécier le comportement de ces particules en fonction de leur forme. Ainsi, le facteur de forme dynamique est défini comme étant le rapport entre la force de traînée sur une particule non sphérique et celle sur une particule sphérique de même volume et d'égale vitesse de sédimentation, selon l'équation suivante [Kasper, 1982] :

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

(Équation 2)

où χ est le facteur de forme dynamique, ρ_p est la masse spécifique de l'aérosol, ρ_a est la masse spécifique de l'air, d_{ev} est le diamètre équivalent en volume et d_s est le diamètre de Stokes

On considère dans la plupart des cas que les particules sont de forme sphérique, ainsi le diamètre équivalent correspond au diamètre de la particule ramenée à une sphère ayant la même masse et la même masse volumique que la particule de forme quelconque considérée.

Le diamètre de Stokes est défini comme le diamètre d'une sphère ayant la même vitesse limite de chute (ou vitesse de sédimentation) et la même masse volumique que la particule considérée.

Ainsi, les termes PM₁₀, PM_{2.5} et PM₁ (PM pour "Particulate Matter" en anglais) correspondent respectivement aux particules ayant un diamètre aérodynamique inférieur ou égal à 10µm, 2,5µm et 1µm.

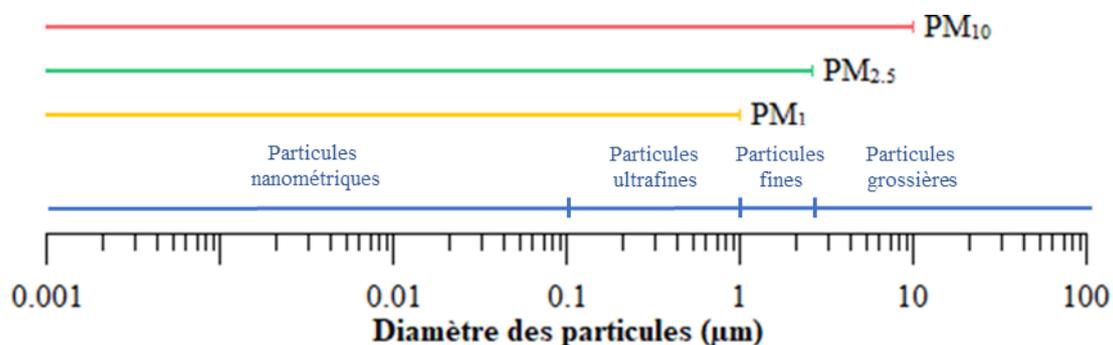


Figure 2 : Classification et dénomination des particules atmosphériques en fonction de leur diamètre aérodynamique

On définit les particules "grossières" comme étant les particules ayant une taille comprise entre 2,5 et 10 μm et les particules "fines" comme étant celles dont la taille est comprise entre 1 et 2,5 μm [Renoux and Boulaud, 1998]. Les particules "ultrafines" enfin sont celles dont le diamètre est inférieur à 1 μm [Chang *et al.*, 2008]. Enfin, la fraction communément appelée "nanométrique" se réfère le plus souvent aux particules de diamètre inférieur à 100 nm.

Les aérosols primaires, comme les suies, les poussières désertiques, les sels marins, les pollens..., sont émis directement dans l'atmosphère sous forme de particules.

Les aérosols secondaires, inorganiques comme les sulfates, les nitrates, les composés à base d'ammonium ou organiques..., se forment, en revanche, au sein même de l'atmosphère, à partir de composés gazeux (tels les COV - Composés Organiques Volatils), par interactions gaz-particules ou par des processus de coagulation. Les aérosols secondaires ont généralement une taille inférieure à celle des aérosols primaires.

Les interactions gaz-particules sont des interactions physiques (condensation de gaz sur des particules préexistantes par exemple) ou chimiques (nucléation homogène, réactions hétérogènes gaz-solide ou gaz-liquide).

Les mécanismes de diffusion, les transports verticaux et horizontaux et la durée de vie des aérosols ont une influence directe sur la concentration d'un constituant donné dans l'atmosphère. La durée de vie d'un aérosol, qui varie de quelques heures pour les plus grosses particules (> 10 μm) à plusieurs mois pour les plus petites, dépend à la fois de la réactivité des particules, de leur taille, de leur altitude de formation et des mécanismes d'élimination mis en jeu. Ainsi, en règle générale, plus les particules sont à une altitude élevée dans l'atmosphère, plus leur durée de vie est longue : la durée de vie d'un aérosol dans la troposphère varie entre quelques minutes et deux semaines, alors qu'un aérosol pourra rester jusqu'à deux ans au sein de la stratosphère [Delmas *et al.*, 2005].

Les processus de nucléation, de coagulation et d'adsorption/désorption ont donc une influence sur la taille, le nombre et la composition chimique des particules [Delmas *et al.*, 2005]. La nucléation correspond à la formation de particules fines, sous l'effet de réactions chimiques ou physiques ou sous l'effet de la température [Stortini *et al.*, 2009]. Lorsque ce phénomène se produit à partir d'une phase gazeuse, on parle de nucléation homogène et s'il se produit à partir d'un support solide ou liquide, de nucléation hétérogène. Ces processus vont conduire à la formation d'embryons de très petite taille qui vont ensuite grossir à la suite de processus de

condensation et de coalescence : les noyaux d'Aitken dont la taille varie entre 10^{-3} et 10^{-1} μm [Delmas, 2007]. Ces noyaux vont ensuite donner naissance à des particules dont le diamètre moyen varie entre 0,1 et 1 μm et dont la masse, suffisamment faible, leur permet de rester en suspension dans l'atmosphère.

Les différents procédés de formation, de transformations physico-chimiques et d'élimination des particules peuvent être récapitulés par le schéma de la Figure 3 où apparaissent les quatre grands modes de répartition des particules selon leur taille : le mode de nucléation (particules de l'ordre du nanomètre), le mode d'Aitken (particules ultrafines de quelques dizaines de nanomètres), le mode d'accumulation (particules fines dont la taille varie entre 0,1 et 1 μm) et le mode grossier (particules supermicroniques).

En termes de concentration particulaire, le mode dit "d'accumulation" (0,1 - 1 μm) est le plus abondant du spectre granulométrique. Il est dû aux chocs entre particules du mode d'Aitken (coagulation), elles-mêmes formées le plus souvent via des réactions chimiques ou photochimiques à partir de composés gazeux (SO_2 , NO_x , NH_3 , COV).

Le temps de séjour des particules du mode accumulation dans la troposphère est quant à lui limité essentiellement par deux processus :

- le dépôt humide ou lessivage : qui se produit lors de précipitations et se révèle être extrêmement efficace : les aérosols peuvent se retrouver incorporés à l'intérieur d'une gouttelette de nuage en formation, entrer en collision avec une gouttelette de nuage déjà formée ou bien peuvent être touchés par des précipitations ou des particules de glace sous le nuage lui-même.
- le dépôt sec ou sédimentation : qui comprend à la fois les collisions turbulentes des aérosols avec la surface et la décantation gravitationnelle : les particules plus grandes sont éliminées par dépôt sec beaucoup plus rapidement que les particules plus petites

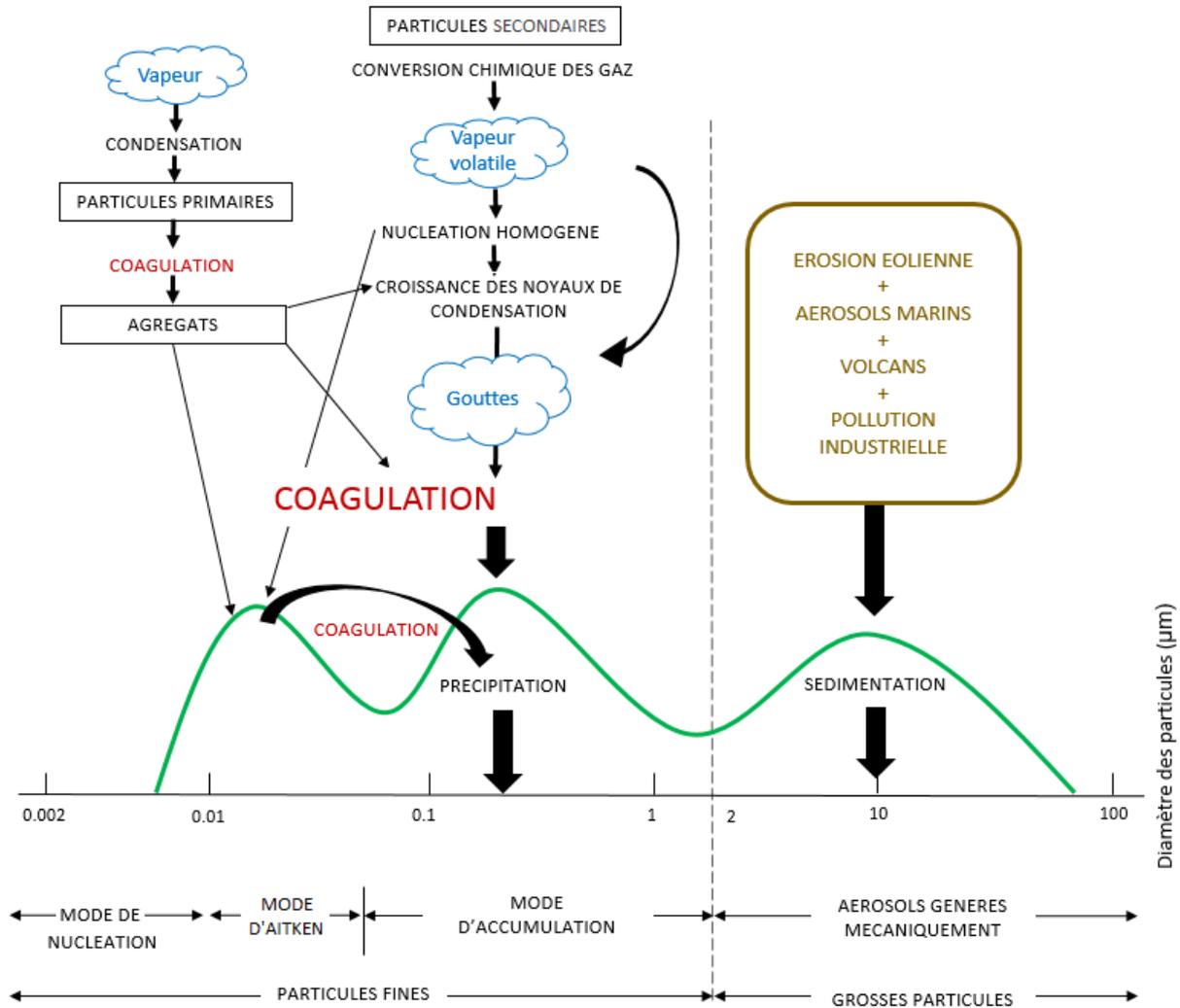


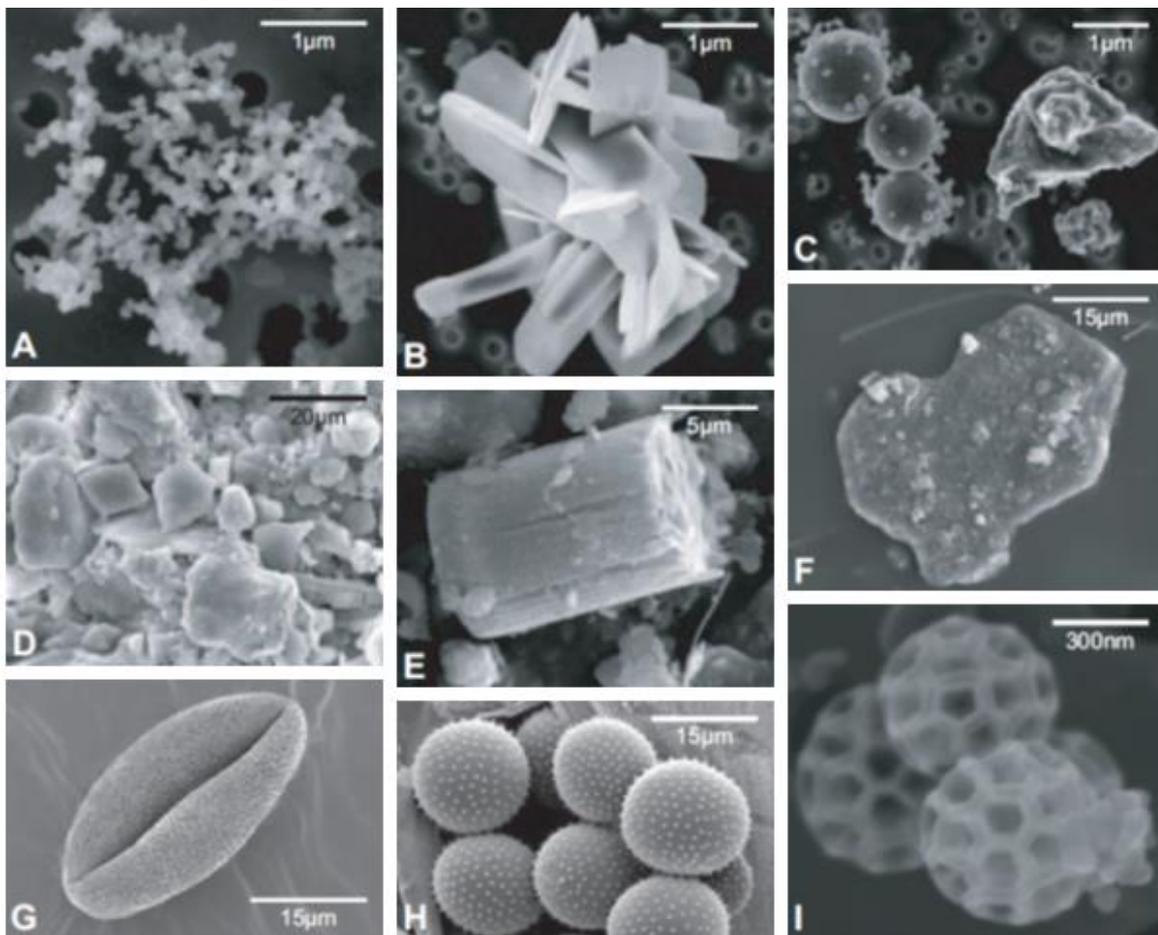
Figure 3 : Schéma de la distribution granulométrique des aérosols et de leurs mécanismes de formation et de dépôt adapté de Bréant [2017]

II. Origine et composition chimique des aérosols

Les caractéristiques physiques et chimiques des aérosols dépendent de leur mode de formation (aérosols secondaires) ou d'émission (aérosols primaires) et donc de leur source. Ainsi, ils peuvent être de nature organique ou minérale, plus ou moins hétérogènes et ainsi contribuer au transport de polluants (dont, le cas échéant, des isotopes radioactifs) sur des distances plus ou moins longues. Leur distance de transport dépend de leur composition chimique, de leur hygroscopicité et des conditions météorologiques et ils peuvent se déposer, comme nous venons de le voir, soit par dépôt sec, soit par dépôt humide en cas de précipitations.

II.1. Sources des aérosols

Les aérosols peuvent être globalement d'origine naturelle ou anthropique. À l'échelle globale, on estime que les aérosols naturels représentent 90% des émissions et les aérosols anthropiques 10% [Delmas *et al.*, 2005]. Les aérosols naturels sont essentiellement des aérosols primaires. Les aérosols anthropiques, en revanche, vont souvent être d'origine gazeuse ou interagir avec des gaz ou des aérosols naturels et anthropiques et former des particules secondaires. Les sources naturelles d'aérosols peuvent être terrigènes (poussières désertiques, remise en suspension de sols), marines, biogéniques (pollens, spores) ou issues de la combustion de forêts ou d'éruptions volcaniques. Ces particules, une fois mises en suspension dans l'atmosphère, vont être transportées sous l'action du vent sur des distances qui peuvent être très importantes, dans le cas des particules désertiques ou volcaniques par exemple.



*Figure 4 : Images de particules anthropiques (A-C) et naturelles (D-I). (A) Agrégats typiques de suie, (B) cristaux de sulfate de calcium issus de processus de combustion, (C) plagioclase et sphères de magnétite issus de processus de combustion, (D) calcite et argiles désertiques, (E) diatomée, (F) particule d'illite désertique sur laquelle sont fixés de petits cubes d'halite, (G) pollen (*Hamelia patens*), (H) spores (*Puccinia triticina*), (I) agglomérat de particules protéinées appelées brochosomes [Giérol and Querol, 2010]*

Les aérosols d'origine anthropique viennent principalement :

- des transports (automobile, ferroviaire, maritime, aérien)
- du résidentiel et du tertiaire (combustion de bois, charbon et fioul, utilisation de peintures, solvants, équipement de réfrigération et de climatisation...)
- de l'agriculture et de la sylviculture (pesticides, engrais, labours)
- de la transformation d'énergie (production d'électricité, raffinage du pétrole)
- de l'activité industrielle (chimie, construction, agro-alimentaire, métallurgie, cimenteries, traitement des déchets)

Dans les grandes agglomérations et zones industrielles, les émissions anthropiques sont bien plus importantes que les émissions naturelles.

À titre d'exemple, le Tableau 1 présente la contribution de ces différents secteurs aux émissions de polluants atmosphériques en Ile-de-France, une zone très urbanisée. Le trafic routier et le secteur résidentiel et tertiaire y représentent près de trois quarts des émissions de PM_{2.5}.

Emissions en kilotonnes (et en %)	Particules < 10 µm (PM₁₀)	Particules < 2,5 µm (PM_{2.5})
Trafic routier	4,3 (28%)	3,5 (35%)
Plate-forme aéroportuaire	0,2 (2%)	0,2 (2%)
Trafic ferroviaire et fluvial	0,6 (4%)	0,3 (3%)
Résidentiel et tertiaire	4,0 (26%)	3,9 (39%)
Industrie manufacturière	0,5 (3%)	0,3 (3%)
Chantiers et carrières	2,8 (18%)	1,1 (11%)
Extraction, transformation et distribution d'énergie	0,2 (1%)	0,1 (1%)
Traitement des déchets	< 0,1 (< 1%)	< 0,1 (< 1%)
Agriculture	2,8 (18%)	0,7 (6%)
TOTAL SECTEURS	15,5 (100%)	10 (100%)

Tableau 1 : Contributions des différents secteurs d'activités aux émissions de PM₁₀ et PM_{2.5} en Ile-de-France en 2012 (source : adapté de <http://www.airparif.asso.fr/etat-air/air-et-climat-bilan-emissions> d'après l'inventaire AirParif de l'année de référence 2012

II.2. Composition chimique des aérosols

Les éléments chimiques constitutifs des aérosols sont classés en trois catégories :

- les éléments majeurs : ils doivent représenter chacun au moins 5% de la masse totale d'une particule. Les éléments majeurs des aérosols marins et terrigènes sont essentiellement les éléments C, O, N, S, Si, Al, Fe, Ca, Na, Cl, K et Mg.

Les éléments majeurs peuvent être présents sous la forme de :

- composés organiques (acides carboxyliques, aldéhydes, HAPs, dioxines...)
- composés inorganiques peu ou pas hydrosolubles (quartz, gypse, calcite, aluminosilicates...) ou hydrosolubles (sels alcalins, certains sels alcalino-terreux, sulfates, nitrates, sels d'ammonium, chlorures...) [Oanh *et al.*, 2010]
- les éléments mineurs : sont considérés comme mineurs les éléments dont la masse représente moins de 5% de la masse totale de la particule. Il s'agit essentiellement d'éléments métalliques : Zn, Mn, Pb... dont l'origine est principalement anthropique et qui se retrouvent généralement sous forme d'oxydes
- les éléments traces : sont considérés comme "traces" les éléments dont la concentration est inférieure à quelques centaines de ppm, comme Cr, Cd, Ni ou Cu par exemple.

Toutes ces espèces chimiques se retrouvent à la fois dans les fractions fines et grossières des particules mais n'y sont pas réparties uniformément. En effet, cette répartition est essentiellement liée aux processus de formation des particules. Ainsi, dans la fraction grossière, on retrouvera principalement des espèces chimiques issues de processus mécaniques (particules terrigènes, sels de mer...) alors que la Matière Organique Particulaire (MOP), le carbone élémentaire (BC) et les espèces secondaires (ammonium, sulfates...) entreront plutôt dans la composition de la fraction fine [Viidanoja *et al.*, 2002].

Le Tableau 2 résume la répartition des principales espèces chimiques entrant dans la composition des fractions fines et grossières des particules en fonction de leur origine.

	ESPECES	ORIGINE
FRACTION FINE (inférieure à 2,5 µm)	<i>Carbone élémentaire</i>	Emissions primaires (combustion)
	<i>Matière Organique Particulaire</i>	Emissions primaires ou oxydation des COV
	<i>Sulfates (SO₄²⁻)</i>	Oxydation du SO ₂ anthropique ou oxydation du sulfure de diméthyle (DMS) issu de la décomposition de la biomasse océanique
	<i>Nitrates (NO₃⁻)</i> <i>Ammonium (NH₄⁺)</i>	Oxydation des NO _x , associée au NH ₄ ⁺ Condensation de l'ammoniac NH ₃
FRACTION GROSSIERE (comprise entre 2,5 et 10 µm)	<i>Poussières minérales</i>	Erosion des roches et remise en suspension des sols, plus ou moins anthropisés, émissions automobiles hors échappement
	<i>Na⁺, Cl⁻</i>	Sels de mer
	<i>Matière Organique Particulaire</i>	Débris biogéniques
	<i>Nitrates (NO₃⁻)</i>	Réactions hétérogènes, associées au Na ⁺ (en présence de sels de mer) ou Ca ²⁺ (en présence de carbonate de calcium lors du transport de poussières minérales)
	<i>Carbone élémentaire</i>	Débris de pneus ou suie déposée sur des particules remises en suspension

Tableau 2 : Répartition des principales espèces dans les fractions fine et grossière en fonction de leur

origine (source : <https://www.les-crises.fr/la-pollution-aux-particules-fines/>)

La composition chimique des aérosols dépend donc en grande partie de leurs sources d'émission mais également des transformations physico-chimiques qu'ils vont subir.

La Figure 5 présente les proportions relatives des principaux types entrant dans la composition des fractions fines et grossières des particules selon la typologie du site de prélèvement.

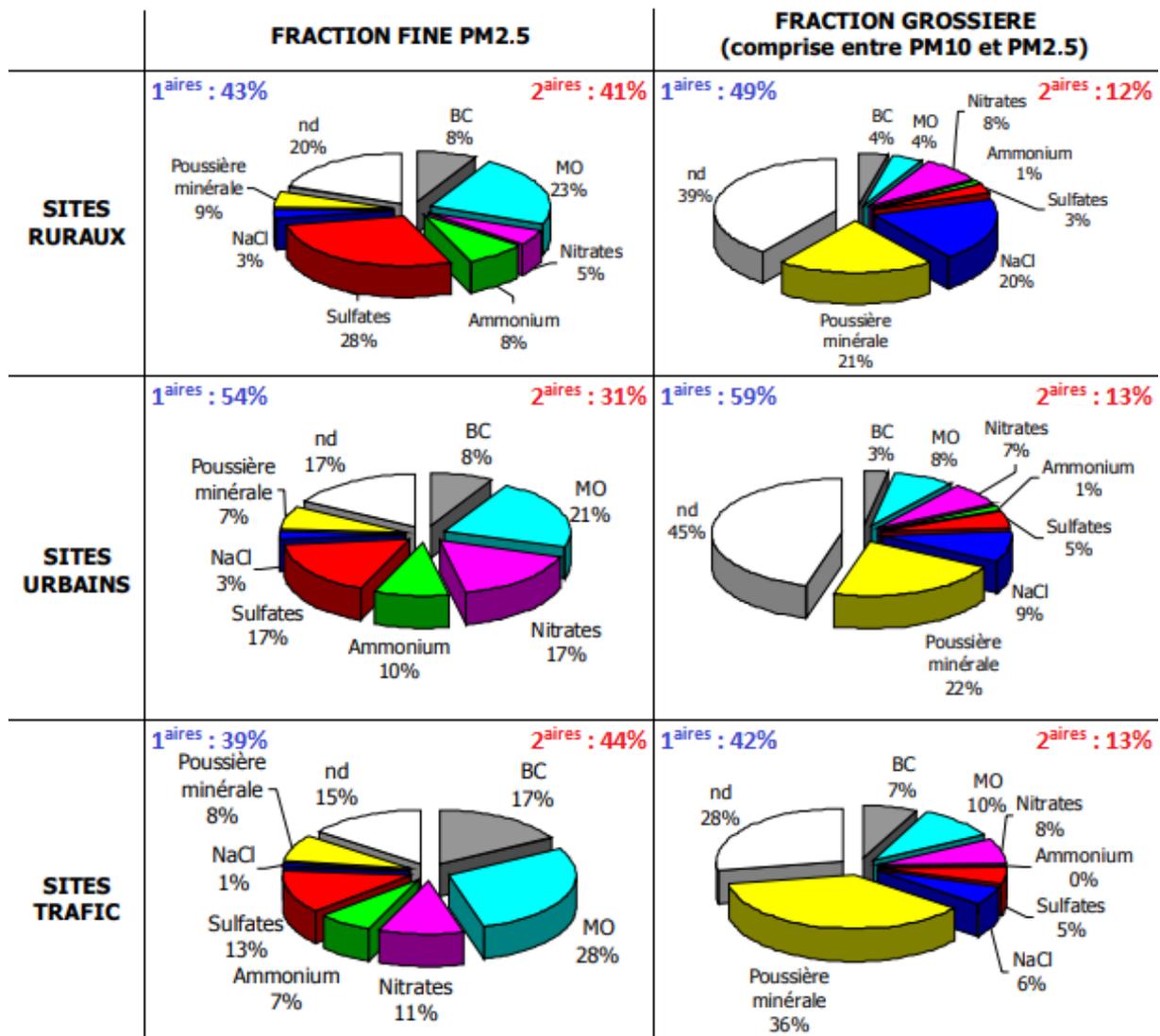


Figure 5 : Contributions moyennes annuelles des différents composants des fractions PM_{2.5} et PM_{2.5-10} observées sur différents sites européens avec la part des aérosols primaires (1^{aires}) et secondaires (2^{aires}) (source : AIRPARIF - Synthèse des connaissances sur les particules en suspension dans l'air - www.airparif.asso.fr/_pdf/publications/biblio_particules_081022.pdf)

Que l'on soit en zone rurale, urbaine ou proche du trafic routier, la proportion d'aérosols primaires varie de 40 à 60%, quelle que soit la fraction granulométrique considérée. En revanche, la composition chimique varie beaucoup plus selon le type de site.

Prenons le cas des nitrates par exemple, qui vont particulièrement nous intéresser dans le cadre de ce travail. Leur proportion relative au sein des PM_{2.5} augmente en allant de la zone rurale, où certaines activités comme l'agriculture en produisent, vers la zone urbaine, en passant par les zones où le trafic automobile est prépondérant. Ceci s'explique par le fait qu'à mesure que

les masses d'air se déplacent des zones rurales vers les zones urbaines, elles vont se retrouver en présence d'un certain nombre de précurseurs de nitrates, tels que les oxydes d'azote rejetés par les automobiles, qui vont ainsi contribuer à l'augmentation de la proportion relative de nitrates au sein de la population de particules. Des évolutions importantes de la concentration en poussières minérales, en matière organique (MO) ou en sulfates sont également constatées, selon le type de site et la fraction granulométrique considérée. D'une manière générale, il apparaît donc indispensable de mieux cerner les mécanismes à l'origine de ces évolutions, souvent appelées "vieillessement" de la matière particulaire, afin d'améliorer notre compréhension des impacts de celle-ci, tant sur le plan géochimique, climatologique ou encore en matière de santé humaine. Cela passe notamment par l'amélioration de la caractérisation de l'état de mélange entre composés au sein des particules d'aérosols, qu'il s'agisse d'espèces primaires ou secondaires et ce quelle que soit la fraction granulométrique de l'aérosol. Cela constituera l'un des principaux objectifs de cette thèse.

III. Intérêts de l'étude des aérosols

C'est à la suite du "Great Smog" qui toucha Londres à l'hiver 1952 et qui, selon des estimations récentes, aurait entraîné la mort prématurée de 12000 personnes en quatre jours, qu'une véritable prise de conscience des effets dramatiques des aérosols sur la santé et sur l'environnement commença. Depuis lors, un très grand nombre d'études ont démontré leurs impacts sur le changement climatique actuel [Moffet and Prather, 2009 ; Das and Jayaraman, 2012 ; Huang *et al.*, 2014], sur la pollution des eaux et des sols, sur la modification des cycles biogéochimiques, sur la biodiversité [Katul *et al.*, 2011 ; Mahowald *et al.*, 2011] sur la modification des régimes de précipitations [Zhang *et al.*, 2012 ; Li *et al.*, 2014], ou encore sur la santé humaine [Pope III *et al.*, 2009 ; Kelly and Fussell, 2012]. Cependant, de nombreuses incertitudes subsistent encore et notamment concernant l'influence de l'état de mélange des particules sur leurs effets environnementaux et toxicologiques.

III.1. Impacts climatiques

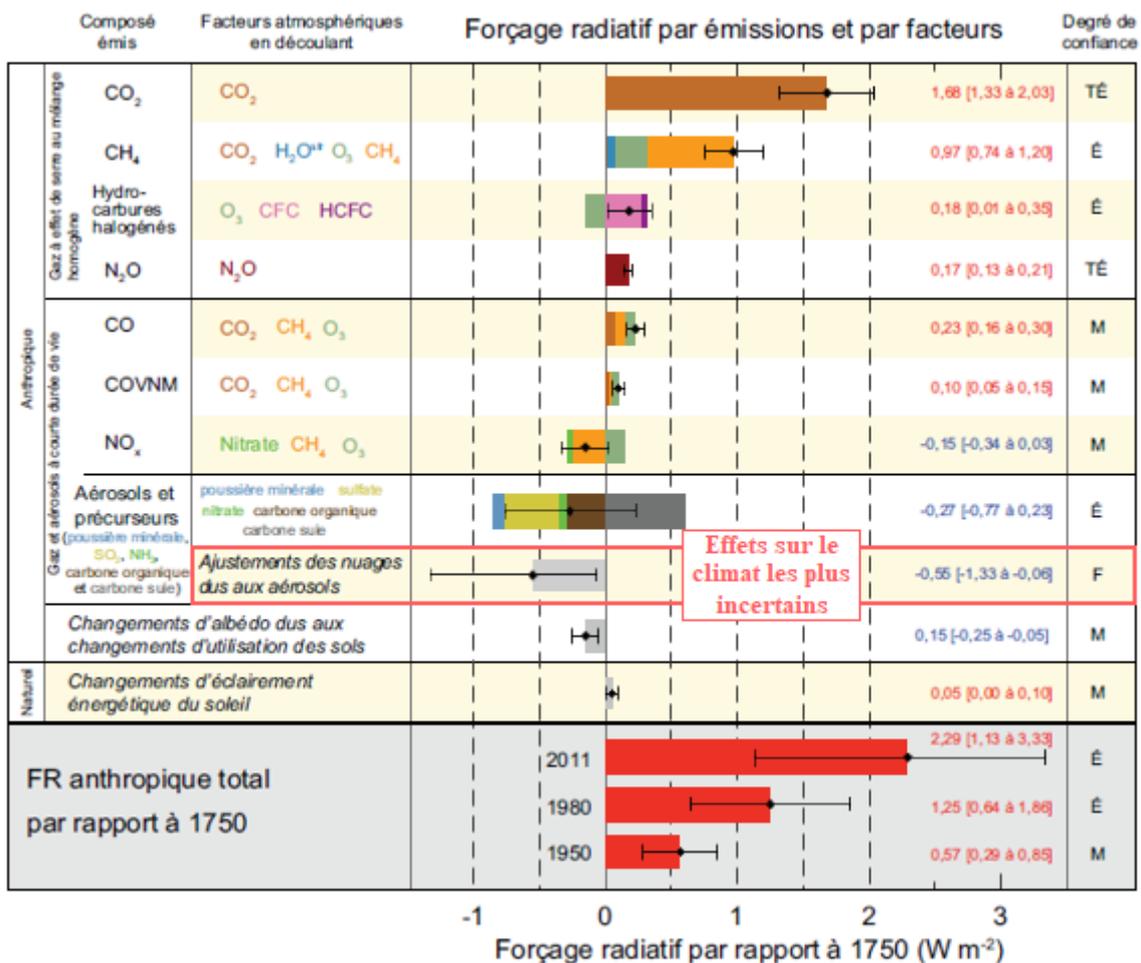


Figure 6 : Forçage radiatif global du système climatique en 2011 par rapport à 1750. Les histogrammes représentent les estimations des contributions des forçages, dont certains produisent un refroidissement ou un réchauffement. Les barres d'erreur donnent la gamme des estimations, basée sur la dispersion des valeurs publiées du forçage et sur les connaissances physiques du phénomène. Le degré de confiance des estimations des différents forçages va de faible (F) à très élevé (TÉ), en passant par moyen et élevé (É) (source : IPCC 2013 : https://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/wg1/WG1AR5_SummaryVolume_FINAL_FRENCH.pdf)

Du fait de leur variabilité en taille et en composition chimique, ainsi que de leur répartition spatiale (horizontale et verticale), les effets des aérosols sur l'environnement sont nombreux. Cependant, comme l'a montré le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat dans son dernier rapport [IPCC, 2013], de nombreuses incertitudes subsistent encore sur l'effet des aérosols sur le climat compte-tenu de leur implication dans différents processus climatiques et biogéochimiques. Plus précisément, c'est leur impact sur le bilan de forçage radiatif, à savoir l'équilibre entre le rayonnement entrant dans l'atmosphère et le rayonnement réémis, qui est encore mal contraint (Figure 6), que ce soit dans le cas des particules en tant que telles ou bien en tant que noyaux de condensation des nuages. Ainsi, si leur impact est négatif,

les aérosols vont entraîner une diminution du forçage radiatif global et donc *in fine* une diminution de la température globale terrestre. *A contrario*, si leur forçage est positif, l'effet produit sera inverse avec une augmentation du forçage radiatif global et donc, une augmentation de la température moyenne de la Terre.

De plus, estimer précisément les différents impacts des aérosols à l'échelle globale est très complexe car les mécanismes climatiques et biogéochimiques dans lesquels ils sont impliqués ne se déroulent pas sur les mêmes échelles de temps, comme le montre la Figure 7. En effet, les effets des aérosols sur la physico-chimie atmosphérique se produisent assez rapidement (sur quelques heures à quelques semaines), alors que la majorité des phénomènes biogéochimiques se déroulent sur quelques années à quelques millions d'années.

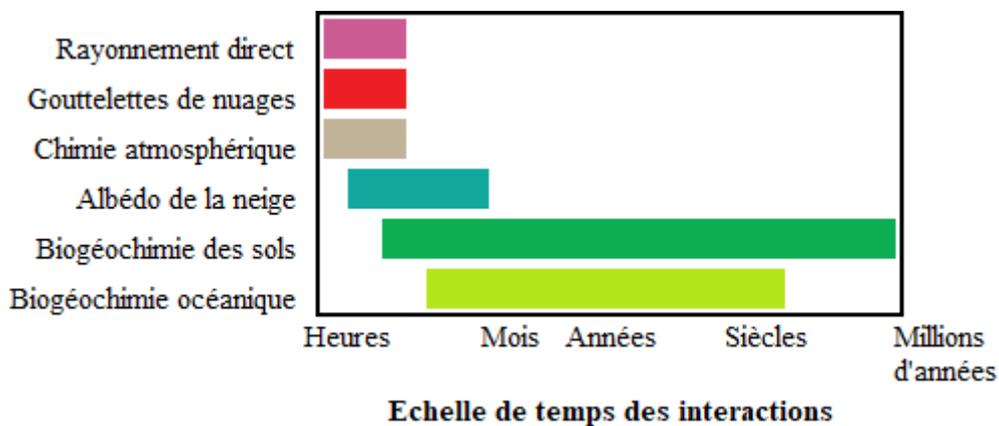


Figure 7 : Echelles de temps des effets physico-chimiques et biogéochimiques des aérosols, adapté de Mahowald et al. [2011]

Les effets des aérosols sur le bilan radiatif peuvent être à la fois :

- **directs** : selon leur nature physico-chimique, les particules vont soit absorber le rayonnement solaire réémis par la surface, comme les suies par exemple et donc réchauffer la planète, soit réfléchir ou diffracter la lumière, comme les sulfates entre autres, et donc refroidir le globe [Mahowald, 2011]
- **indirects** : certains aérosols deviennent des noyaux de condensation lors de la formation des nuages. Une augmentation du nombre de particules en suspension dans l'atmosphère signifie donc une augmentation du nombre de noyaux de condensation, d'où plus de nuages ; ce qui, à l'échelle globale pourrait être une bonne chose car les nuages vont bloquer une partie des rayonnements incidents reçus par l'atmosphère. Cependant, qui dit plus de particules, dit des gouttelettes plus petites et qui deviennent donc trop légères pour précipiter. Or, la pluie est un élément nécessaire au "lessivage" de la pollution atmosphérique. Par

conséquent, la quantité de rayonnement reçue est moindre mais l'élimination des polluants est moins efficace et les régimes de précipitations sont modifiés [Kandler *et al.*, 2007 ; Yan *et al.*, 2015].

À l'échelle globale, l'impact des aérosols semble négatif, c'est-à-dire qu'ils auraient un effet global "refroidissant" de la température moyenne globale Figure 6. Cependant, du fait de leur grande variété, à la fois chimique et physique, certains aérosols comme les sulfates ou les particules issues des feux de biomasse vont bien avoir un effet négatif sur le forçage radiatif global, alors que d'autres comme les particules minérales ou les aérosols de combustion (industrielles notamment) peuvent avoir un effet variable. La principale difficulté réside dans le fait que les effets à macro-échelle des aérosols sont gouvernés par des processus intervenant à l'échelle de la particule et les modèles macro-échelles n'arrivent pas à représenter correctement ces processus [Ghan and Schwartz, 2007]. C'est pour cela également qu'il est important de mieux comprendre l'évolution spatio-temporelle des particules individuelles d'aérosols industriels, afin d'améliorer la prévisibilité à macro-échelle et ainsi, mettre en place des politiques environnementales adéquates. Ce travail de thèse se concentrera plus particulièrement sur l'étude de l'évolution physico-chimique d'une catégorie de particules majoritairement issues de procédés industriels qui peuvent potentiellement, en outre, avoir des impacts en matière de santé publique, s'agissant d'environnements densément peuplés.

III.2. Impacts sanitaires des aérosols

III.2.a. Particules et appareil respiratoire

De nombreuses études ont permis de préciser la capacité de pénétration et les processus de dépôt des particules à l'intérieur du système respiratoire humain [Martins *et al.*, 2010].

Comme le montre la Figure 8, l'appareil respiratoire est divisé en 2 régions : les voies aériennes supérieures (nez, bouche, pharynx) et les voies aériennes inférieures (trachée, bronches, bronchioles et alvéoles pulmonaires). La rétention de particules par l'appareil respiratoire va dépendre de leur taille, du site de dépôt et du mécanisme d'élimination.

Les particules les plus grossières ($> 10 \mu\text{m}$) ne parviennent généralement pas à pénétrer dans l'organisme car elles sont normalement captées au niveau du segment naso-pharyngien et elles peuvent être ensuite évacuées par mouchage ou déglutition.

Les particules dont la taille est comprise entre 2,5 et 10 μm vont, en revanche, pouvoir passer cette barrière et pénétrer dans les voies aériennes supérieures. Cependant, elles sont habituellement rapidement éliminées par des mécanismes tels que la toux.

Les particules fines, quant à elles, vont être capables de franchir les barrières respiratoires supérieures et atteindre les bronchioles et les alvéoles pulmonaires [Pope III *et al.*, 2002], et pourront même, pour certaines, passer dans le sang et atteindre le reste des organes.

Des millions de particules fines vont ainsi venir adhérer à la surface humide des organes respiratoires et pourront entraîner des réactions inflammatoires qui se manifesteront sous forme d'asthme, de fièvre, de fatigue générale et/ou d'essoufflement. Plus elles seront fines, plus les particules pénétreront profondément dans l'organisme, rendant très difficile la prévention à ce type d'exposition, et plus elles auront des conséquences graves sur l'organisme. À l'heure actuelle, aucun filtre respiratoire ne permet de se prémunir contre les plus petites d'entre elles. Or, ce sont elles qui peuvent avoir les conséquences les plus graves sur la santé.

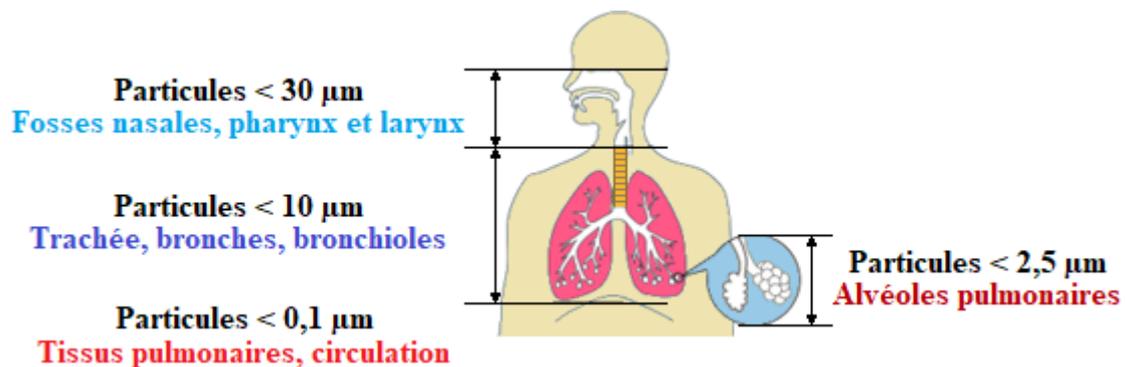


Figure 8 : Organes respiratoires exposés aux particules fines et diamètres aérodynamiques associés [Borgie, 2014]

III.2.b. Particules et santé

Depuis maintenant plusieurs décennies, l'impact sanitaire des aérosols est une préoccupation majeure. Selon l'Organisation Mondiale de la Santé, les particules $\text{PM}_{2.5}$ seraient responsables chaque année de 800 000 décès prématurés à travers le monde [Cohen *et al.*, 2005 ; Elder *et al.*, 2009]. En France, les particules fines seraient responsables de 42000 décès prématurés par an [Duporte, 2014].

Les effets des particules fines sur la santé dépendent fortement de leurs propriétés chimiques et microphysiques [Schleicher *et al.*, 2011]. Ainsi, de nombreuses études épidémiologiques et toxicologiques ont démontré leurs effets à court et long termes sur la santé humaine [Öberg *et*

al., 2008 ; Weichenthal, 2012]. Les particules fines présentes dans l'air peuvent avoir des conséquences sur tout l'organisme, mais les premiers organes touchés sont bien évidemment ceux des systèmes cardio-vasculaire et respiratoire.

Il a également été montré que certains composants acides des particules ont la capacité de détériorer les tissus cellulaires et provoquer des comportements mutagènes, et donc potentiellement cancérigènes.

Dans les années 1990, de nombreuses études en Amérique du Nord et en Europe avaient, par ailleurs, cherché à quantifier les effets des particules fines sur la santé humaine. Pope *et al.* [1995] ont ainsi mis en évidence une relation directe entre un déficit de la fonction pulmonaire et une exposition chronique aux particules fines, ainsi qu'une augmentation du risque de développer une maladie respiratoire chronique et une augmentation de la mortalité. Une telle exposition augmente également les risques de cancer pulmonaire entre 5 et 35% [Roussel, 1996].

Des études similaires en Europe, comme celle du projet APHEIS, dont l'objectif était de suivre les effets de la pollution atmosphérique sur la santé en Europe [Boldo *et al.*, 2006], ont montré qu'au moins 15% des décès liés à l'exposition aux particules fines pourraient être évités si l'exposition à court terme aux particules fines était réduite de $5 \mu\text{g.m}^{-3}$.

De même, Cesaroni *et al.* [2013] ont montré une corrélation entre l'exposition combinée aux $\text{PM}_{2.5}$ et au NO_2 à long terme et une augmentation de la mortalité due principalement à des insuffisances en oxygène au niveau du myocarde, mais également à des maladies cardiovasculaires et des cancers du poumon.

Plus récemment, de nombreuses études ont été menées en Chine, qui connaît de graves épisodes de pollution aux particules fines, sur la relation entre exposition aux particules fines et santé. Ainsi, Sun [2010] a mis en évidence une relation entre l'exposition aux $\text{PM}_{2.5}$ et des changements significatifs du rythme cardiaque, de la pression sanguine et de la coagulation sanguine.

IV. Etat de mélange des aérosols atmosphériques

Par définition, l'état de mélange correspond à la manière dont les constituants chimiques composant la matière particulaire se répartissent à la fois au sein des particules considérées individuellement et comme un ensemble constituant une "population" particulaire. Comme le schématise la Figure 9, un mélange externe pur correspond à une population de particules constituées chacune d'une seule espèce chimique, alors qu'un mélange interne correspond à une population de particules composées de différentes espèces chimiques.

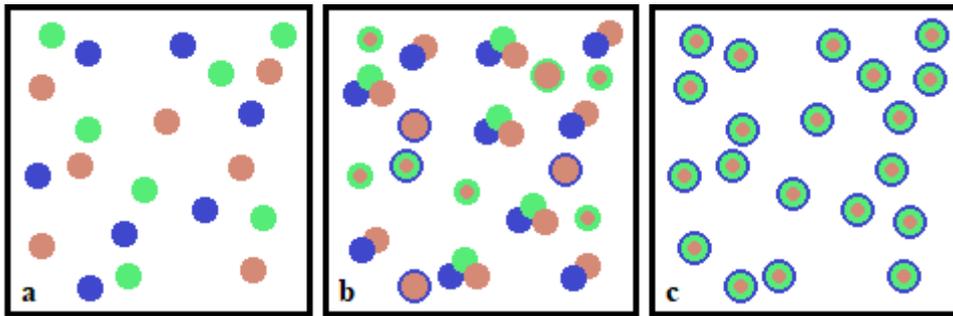


Figure 9 : Schéma présentant un mélange externe pur (a), un mélange interne intermédiaire (b) et un mélange interne pur (c) de particules intégrant trois espèces chimiques différentes, symbolisées par les couleurs bleue, verte et marron

Si toutes les particules sont identiques et composées du même mélange d'espèces chimiques (en mêmes proportions), on parle de mélange interne total ou pur (Figure 9c). Dans l'environnement, les choses sont plus complexes et à l'échelle de la particule, les aérosols sont généralement des mélanges complexes constitués de plusieurs espèces. Ainsi, différents types de particules peuvent coexister au sein d'une même population [Riemer and West, 2013], comme illustré sur la Figure 9b. Ceci reflète d'une part la multiplicité des sources de particules et d'autre part les évolutions physico-chimiques ayant eu lieu au cours de leur transport atmosphérique.

L'état de mélange est un paramètre essentiel des impacts climatiques des aérosols, incluant les propriétés optiques des aérosols et la formation de noyaux de condensation dans les nuages, mais également en matière de santé humaine, en raison des synergies toxicologiques pouvant exister entre les composés présents. Même des particules fraîchement émises dans l'atmosphère peuvent avoir des compositions complexes au moment où elles y entrent. Par exemple, l'état de mélange des particules provenant des moteurs de voiture dépend fortement du type de carburant et des conditions de fonctionnement [Toner *et al.*, 2006]. La composition initiale des particules

va ensuite être modifiée par divers processus de vieillissement comme la coagulation, la condensation de particules d'aérosols secondaires et des réactions hétérogènes [Healy *et al.*, 2014].

IV.1. Impact de l'état de mélange sur les propriétés optiques et physico-chimiques des aérosols

Outre leur taille, leur forme et leur composition chimique, l'état de mélange des particules conditionne de manière générale les propriétés physiques, (toxico)chimiques et optiques des aérosols. Comme nous venons de le voir, ce mélange peut se révéler très complexe [Moffet and Prather, 2009 ; Healy *et al.*, 2013], que les particules soient fraîchement émises [Toner *et al.*, 2006 ; Ault *et al.*, 2010] ou âgées. L'état de mélange des particules, ainsi que son évolution au cours du temps, va donc influencer la réactivité chimique des particules, leur durée de vie [Koch *et al.*, 2009], de même que leurs propriétés physiques, notamment la capacité des particules à jouer le rôle de noyaux de condensation des nuages en modifiant leur hygroscopicité. Compte-tenu des incertitudes encore existantes sur l'effet radiatif des nuages et leur rôle dans le changement climatique actuel, de plus en plus d'études s'intéressent au lien entre état de mélange des aérosols, notamment le mélange interne, et leur capacité à former des noyaux de condensation de gouttelettes nuageuses [Sullivan *et al.*, 2009 ; Bhattu and Tripathi, 2015 ; Ching *et al.*, 2016]. En effet, il a été montré à plusieurs reprises que l'état de mélange des particules influence leur hygroscopicité. Les aérosols contenant du soufre, un des objets d'étude de ce travail de thèse, sont plus hygroscopiques lorsqu'ils se trouvent en mélange externe plutôt qu'en mélange interne, avec des embruns marins par exemple [Gong and Barrie, 2003 ; Petters and Kreidenweis, 2008].

De nombreuses études ont été réalisées entre état de mélange et propriétés optiques des aérosols [Lesins *et al.*, 2002 ; Kodros *et al.*, 2015 ; Kecorius *et al.*, 2017 ; Liu *et al.*, 2018]. Nombre d'entre elles se focalisant sur les particules carbonées, c'est-à-dire le carbone suie (contenant plus de 80% en masse de carbone) et le carbone élémentaire (contenant au moins 50% en masse de carbone) [Cheng *et al.*, 2006 ; Moffet and Prather, 2009 ; China *et al.*, 2015 ; Wang *et al.*, 2015 ; Moffet *et al.*, 2016]. Ceci s'explique par le fait qu'il a été montré que les particules carbonées seraient le 2^{ème} contributeur le plus important au processus de réchauffement climatique actuel, après le CO₂ [Mahowald *et al.*, 2011]. Il a, par exemple, été montré que les particules de carbone suie qui s'enrichissent d'autres éléments chimiques durant leur transport

vont alors absorber plus efficacement le rayonnement solaire [Bond and Bergstrom, 2006 ; Moffet and Prather, 2009 ; Lack and Cappa, 2010 ; Shiraiwa *et al.*, 2010 ; Wang *et al.*, 2015]. Kandler *et al.* [2018] ont également montré que le mélange interne a une forte influence sur la vitesse de dépôt des poussières et sur la capacité des particules à former des noyaux de condensation dans les nuages.

IV.2. Descriptions de l'état de mélange

IV.2.a. Méthodes qualitatives

La description de l'état de mélange est souvent réalisée de manière qualitative, à l'aide de différentes techniques d'analyse apportant des informations à l'échelle de la particule : observations par microscopie [Deboudt *et al.*, 2010 ; Marris *et al.*, 2012 ; Collins *et al.*, 2013 ; China *et al.*, 2015 ; Li, 2016], spectrométries en ligne dédiées aux aérosols [Decesari *et al.*, 2014 ; Bhattu and Tripathi, 2015 ; Lee *et al.*, 2015], ou bien encore modélisation [Kandler *et al.*, 2011 ; Zhu *et al.*, 2016].

Certaines analyses globales en ligne permettent ainsi de caractériser la composition de la matière particulaire et d'en étudier, par exemple, l'évolution journalière. En revanche, ces méthodes d'analyse n'apportent aucune information à l'échelle de la particule et ne permettent donc pas de caractériser l'état de mélange interne des particules. Ceci n'est possible que grâce à des techniques d'analyse individuelle de particules, notamment par microscopie électronique. Plusieurs approches qualitatives sont alors possibles :

- par observation seule : à l'aide d'un microscope électronique en transmission (TEM) [Derimian *et al.*, 2018 ; Ueda *et al.*, 2018] et/ou d'un microscope électronique à balayage (SEM) [Mishra *et al.*, 2018] (Figure 10), l'observation des particules à l'échelle individuelle permet de rendre compte des différences de composition.

À titre d'exemple, le mélange interne d'une particule de sel marin est parfaitement visible sur la Figure 10. Pour un œil averti, il n'est pas nécessaire de procéder à l'analyse chimique de la particule pour constater qu'elle est composée de différentes espèces chimiques.

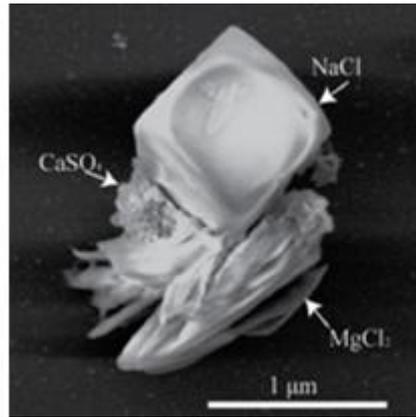


Figure 10 : Morphologie et composition d'une particule de sel marin fraîche collectée en mer de Chine et observée par microscopie électronique à balayage [Li et al., 2016]

Cependant, il est souvent nécessaire de réaliser des observations en transmission afin de mettre en évidence certaines parties de la particule difficilement identifiables en balayage, comme le montre la Figure 11. En effet, il aurait été pratiquement impossible d'observer les halos périphériques des particules sans utiliser la technique de l'observation en transmission. Ces halos indiquent qu'au moment du prélèvement, les particules étaient, au moins partiellement, dans un état liquide. Ce liquide (eau ou phase organique) s'est volatilisé durant le stockage de l'échantillon ou pendant l'observation dans le vide de la chambre du microscope, et il n'en reste qu'un fin film résiduel de halo tout autour de la particule.

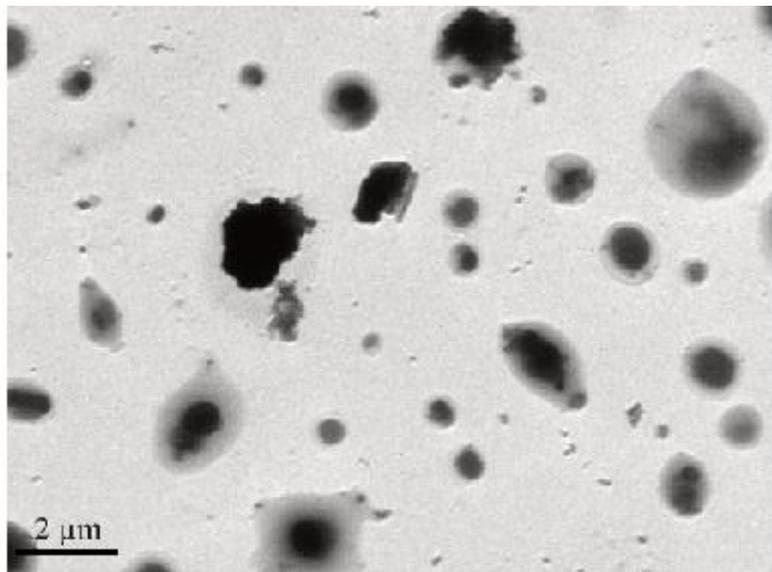


Figure 11 : Observation par microscopie électronique en transmission de particules en mélange interne [Unga, 2017]

- par observation couplée à de la spectrométrie d'émission X : il est possible de connaître la composition élémentaire des particules observées, soit en réalisant un spectre EDX de la

particule en plus de son observation (Figure 12), soit en réalisant une cartographie de répartition des éléments chimiques au sein de la particule, par exemple par microscopie électronique à balayage associée à de la spectrométrie d'émission X (Figure 13) ou par fluorescence (Figure 14) [Deboudt *et al.*, 2010, 2012 ; O'Brien *et al.*, 2015 ; Unga, 2017 ; Bondy *et al.*, 2018 ; Kandler *et al.*, 2018].

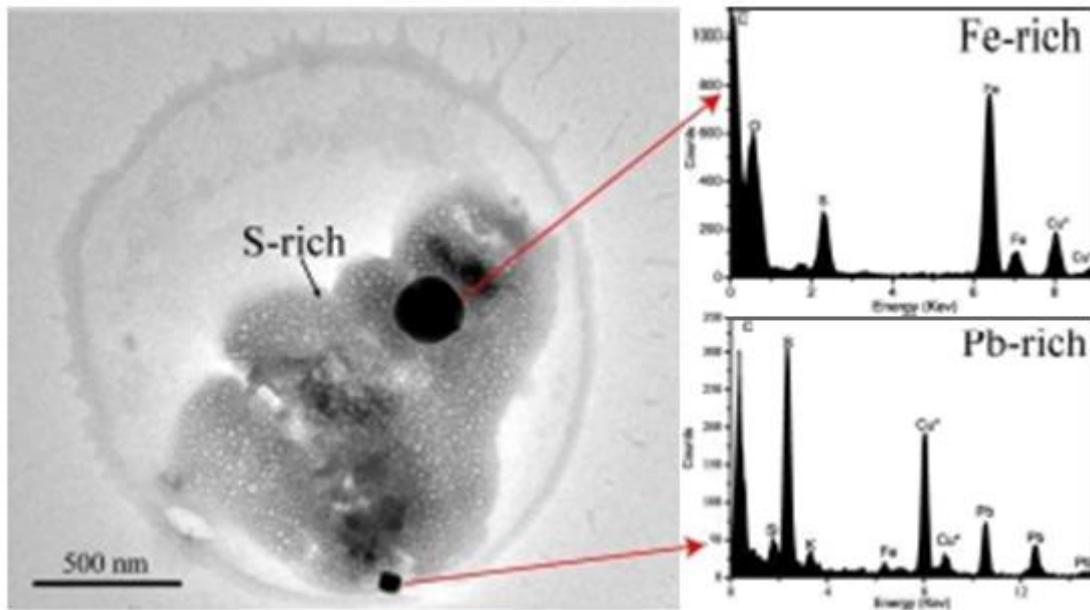


Figure 12 : Observation par microscopie électronique en transmission d'une particule riche en soufre contenant deux inclusions métalliques et spectres EDX des dites inclusions [Li *et al.*, 2014]

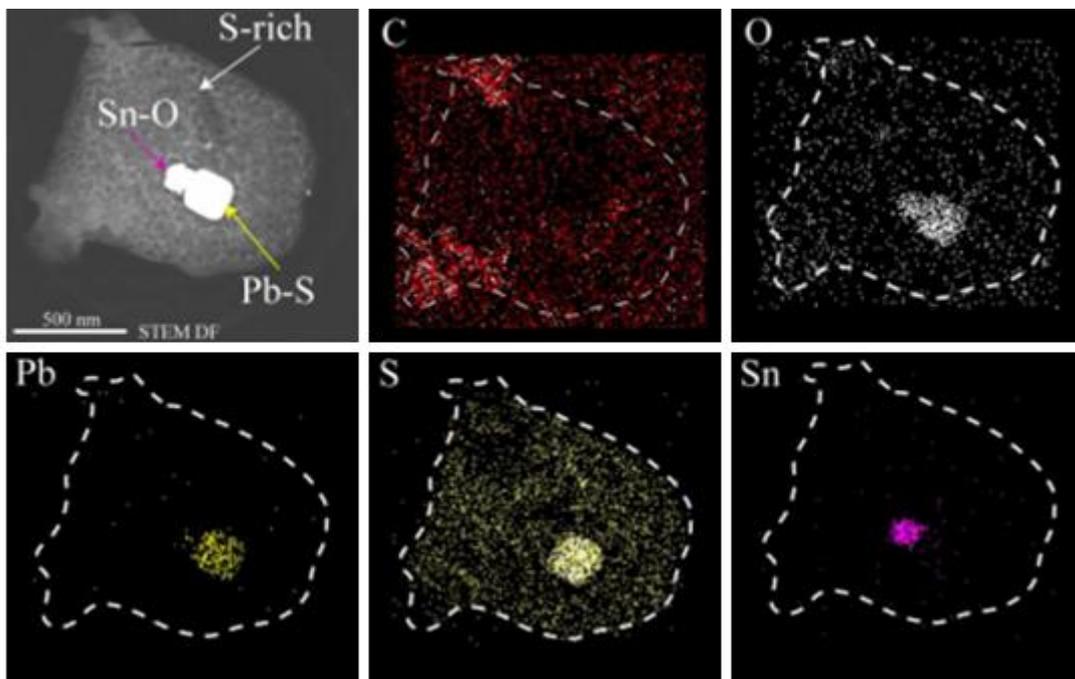


Figure 13 : Cartographie chimique élémentaire d'une particule observée par microscopie électronique à balayage couplée à de l'observation en transmission [Li *et al.*, 2014]

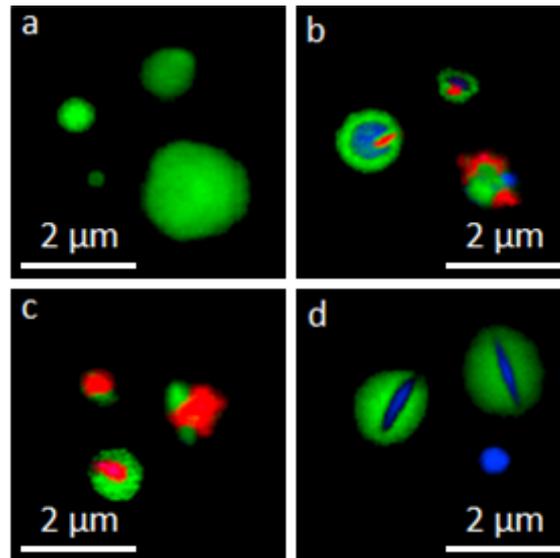


Figure 14 : Cartographie chimique de particules observées par fluorescence. Les parties organiques sont identifiées en vert, les parties inorganiques en bleu et le carbone élémentaire en rouge [O'Brien et al., 2015]

- par observation couplée à d'autres techniques d'analyse : Sobanska et al., [2012] ont par exemple étudié l'état de mélange entre des composés inorganiques secondaires et des poussières minérales (Figure 15) en combinant des analyses quantitatives par microanalyse par sonde électronique à rayons X (EPMA) et par microspectrométrie Raman (RMS).

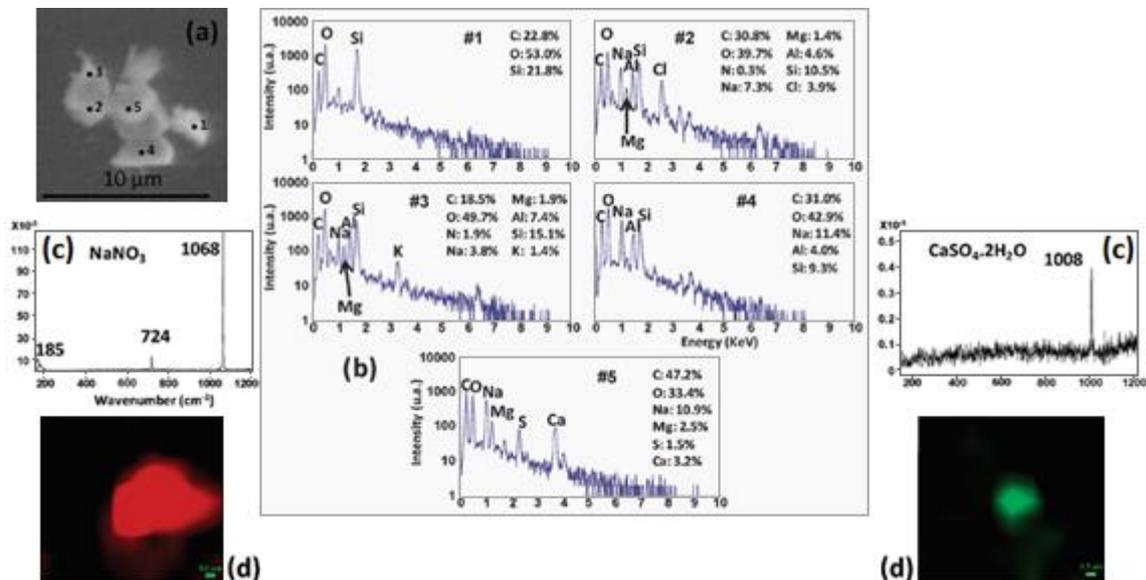


Figure 15 : Images acquises par microscopie électronique à balayage (a), spectres de rayons X (b), spectres Raman (c) associés aux images Raman correspondantes (d) d'une particule de poussière minérale en mélange interne avec des nitrates (adapté de Sobanska et al. [2012])

IV.2.b. Méthodes quantitatives

La caractérisation de l'état de mélange des particules a longtemps été uniquement qualitative, mais en s'inspirant de méthodes analogues à celles utilisées en écologie [Whittaker, 1972], en économie [Drucker, 2013], en médecine [Strong *et al.*, 1998] ou encore en génétique [Falush *et al.*, 2007], Riemer & West [2013] ont proposé récemment une méthode de quantification de l'état de mélange au sein d'une population d'aérosols grâce au calcul d'un indice d'état de mélange χ . Cet indice est défini comme le rapport entre la diversité moyenne des espèces par particule D_α (obtenue par analyses individuelles de particules) et la diversité des espèces au sein de la population totale D_γ (obtenue par analyses globales), basées toutes deux sur les mesures théoriques d'entropie de Shannon.

L'entropie de Shannon est une fonction mathématique qui permet de rendre compte de la quantité d'informations contenue ou délivrée par une source. Ainsi, plus la source contient ou émet d'informations, plus l'entropie est grande.

Prenons une source, considérée comme une variable aléatoire discrète X comportant n symboles ; chaque symbole ayant une probabilité P_i d'apparaître. L'entropie H de la source X est alors définie par :

$$H_b(X) = -E[\log_b P(X)] = \sum_{i=1}^n P_i \log_b \left(\frac{1}{P_i} \right) = - \sum_{i=1}^n P_i \log_b (P_i)$$

(Équation 3)

où E est l'espérance mathématique et \log_b est le log en base b (2 en général)

L'indice d'état de mélange se calcule alors de la manière suivante :

$$\chi = \frac{D_\alpha - 1}{D_\gamma - 1}$$

(Équation 4)

où D_α est le nombre effectif d'espèces par particule, D_γ est le nombre effectif d'espèces dans la population totale et $D_\gamma \geq D_\alpha$

Prenons une population de N particules, chacune étant composée d'un nombre A d'espèces chimiques. Le calcul de l'indice χ repose sur la connaissance de la masse de l'espèce a dans la

particule i , notée μ_i^a , pour $i = 1, \dots, N$ et $a = 1, \dots, A$ (Tableau 2). À partir de cette quantité, toutes les autres quantités liées aux observations à l'échelle de la particule peuvent ainsi être définies et les paramètres de diversité peuvent être calculés en couplant celles-ci à des analyses globales (Tableau 3).

Paramètre	Description
μ_i^a	masse de l'espèce a dans la particule i
$\mu_i = \sum_{a=1}^A \mu_i^a$	masse totale de la particule i
$\mu^a = \sum_{i=1}^N \mu_i^a$	masse totale de l'espèce a dans la population
$\mu = \sum_{i=1}^N \mu_i$	masse totale de la population
$p_i^a = \frac{\mu_i^a}{\mu_i}$	fraction massique de l'espèce a dans la particule i
$p_i = \frac{\mu_i}{\mu}$	fraction massique de la particule i dans la population
$p^a = \frac{\mu^a}{\mu}$	fraction massique de l'espèce a dans la population

Tableau 2 : Définitions et notations des masses et fractions massiques définies à l'échelle de la particule N représente le nombre de particules de la population et A le nombre d'espèces chimiques [Riemer and West, 2013]

La diversité de composition D_i d'une particule i représente le nombre d'espèces chimiques au sein de cette particule. Elle est comprise entre une valeur minimale $D_i = 1$ lorsque la particule est constituée d'une seule espèce chimique pure et la valeur maximale $D_i = A$ lorsqu'une particule donnée est constituée de A espèces chimiques identifiées dans l'ensemble des particules analysées [Riemer and West, 2013].

Connaissant D_i pour chacune des particules, D_a qui correspond au nombre moyen d'espèces chimiques par particule et D_γ qui correspond au nombre d'espèces chimiques dans la population totale peuvent être calculés, pour ensuite obtenir la valeur de l'indice d'état de mélange (Équation 4).

Paramètre	Gamme de valeurs	Description
$H_i = \sum_{a=1}^A -p_i^a \ln(p_i^a)$	0 à $\ln A$	entropie de Shannon de la distribution d'espèces A au sein de la particule i
$H_\alpha = \sum_{i=1}^N p_i H_i$	0 à $\ln A$	entropie de Shannon moyenne par particule
$H_\gamma = \sum_{a=1}^A -p^a \ln(p^a)$	0 à $\ln A$	entropie de Shannon de la distribution en espèces au sein de la population
$D_i = e^{H_i} = \prod_{a=1}^A (p_i^a)^{-p_i^a}$	1 à A	nombre effectif d'espèces dans la particule i
$D_\alpha = e^{H_\alpha} = \prod_{i=1}^N (D_i)^{p_i}$	1 à A	nombre effectif moyen d'espèces dans chaque particule
$D_\gamma = e^{H_\gamma} = \prod_{a=1}^A (p^a)^{-p^a}$	1 à A	nombre effectif d'espèces dans la population
$\chi = \frac{D_\alpha - 1}{D_\gamma - 1}$	0 à 100%	degré auquel la population est en mélange externe ($\chi = 0\%$) versus en mélange interne ($\chi = 100\%$)

Tableau 3 : Définitions des entropies, de la diversité de particules et de l'indice d'état de mélange des aérosols, adapté de Riemer and West [2013]

La définition des espèces chimiques utilisées pour le calcul de l'indice d'état de mélange dépendra de l'étude réalisée. Il pourra s'agir d'espèces chimiques pures comme utilisé initialement par Riemer & West [2013] et repris par la suite dans la plupart des études utilisant cette méthode de quantification [Healy *et al.*, 2014 ; Giorio *et al.*, 2015 ; O'Brien *et al.*, 2015 ; Bondy *et al.*, 2018 ; Ching and Kajino, 2018]. Ou, comme dans Dickau *et al.* [2016], il pourra s'agir de groupes d'espèces chimiques.

Ainsi, comme l'illustre la Figure 16, l'indice d'état de mélange varie entre $\chi = 0\%$, lorsque la population de particules est en mélange externe pur (chaque particule ne contient alors qu'une seule espèce chimique), et $\chi = 100\%$ lorsque la population de particules est en mélange interne pur (toutes les particules sont identiques et composées d'espèces chimiques différentes). Les valeurs intermédiaires de l'indice d'état de mélange donneront donc une information sur la proportion de mélange interne et de mélange externe au sein de la population de particules

[Rierner and West, 2013]. Par exemple, une population avec un indice $\chi = 68\%$ (ou $\chi = 0,68$ indifféremment) peut être interprétée comme étant composée globalement à 68% de "mélange interne" (particules composées d'espèces différentes) et à 32% de "mélange externe" (particules pures, différentes entre elles). En somme, l'indice d'état de mélange permet d'estimer à quel point la population se rapproche d'un mélange interne ou d'un mélange externe idéal, cas idéaux ne se rencontrant jamais dans la réalité.

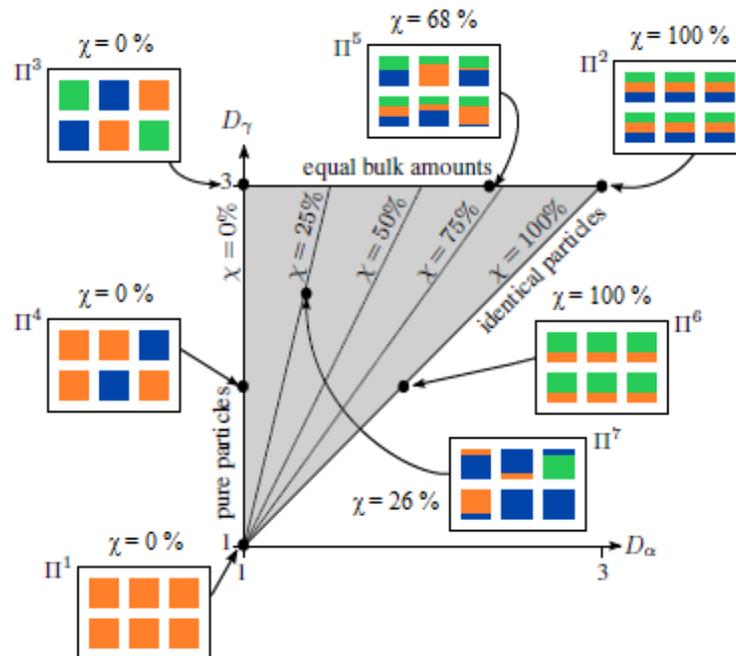


Figure 16 : Diagramme d'état de mélange illustrant la relation entre la diversité par particule D_α , la diversité totale D_γ et l'indice d'état de mélange pour des populations d'aérosols [Rierner and West, 2013]

La diversité intraparticulaire D_α et l'indice d'état de mélange χ prennent certaines valeurs caractéristiques lorsqu'une population donnée de particules est soumise, par exemple, essentiellement à des processus de coagulation ou lorsque deux populations sont mélangées, comme dans le cas où des particules sont émises à l'intérieur d'une population préexistante. Rierner & West [2013] ont ainsi montré que la coagulation augmente toujours le degré de mélange interne. L'impact d'un apport externe de particules de composition donnée (par exemple près d'une source d'émission canalisée) ou des phénomènes de condensation est en revanche plus difficile à identifier : le degré de mélange interne peut être augmenté, diminué ou rester constant, bien qu'il soit assez évident de comprendre que dans le cas de l'injection de particules pures (D_i faible) dans une population préexistante de particules (D_i élevé), cela va diminuer le degré de mélange interne, c'est-à-dire que le χ du mélange résultant va avoir une valeur plus faible. De même, dans le cas de la condensation d'une même espèce chimique sur

une population préexistante ayant un χ faible, le mélange interne se trouve augmenté, et donc l'indice d'état de mélange également.

Bien que certains auteurs [Ching and Kajino, 2018 ; Mishra *et al.*, 2018] fassent le choix de quantifier l'état de mélange à partir des données individuelles et globales mais sans utiliser l'indice élaboré par Riemer & West [2013], d'autres études récentes ont utilisé cette méthode de calcul de l'état de mélange, comme Healy *et al.* [2014] lors de la campagne MEGAPOLI réalisée à Paris, O'Brien *et al.* [2015] et Moffet *et al.* [2016] suite à la campagne CARES en Californie, Giorio *et al.* [2015], Ching *et al.* [2016], ou encore Ching & Kajino [2018] lors de simulations numériques.

Mishra *et al.* [2018] ont ainsi étudié l'état de mélange des particules en fonction de l'altitude afin d'appréhender l'hétérogénéité et le vieillissement des masses d'air entre le sol et les premières centaines de mètres d'altitude. Pour ce faire, ils ont utilisé des données d'analyses individuelles de particules obtenues par SEM-EDX et HRTEM mais également des données globales obtenues par ToF-SIMS et XRF. La caractérisation de l'état de mélange a cependant été faite à l'échelle de la population de particules. Ils n'ont pas pu, à proprement parler quantifier l'état de mélange de la même manière que l'entendent Riemer & West [2013]. En effet, ils ont montré l'évolution des proportions relatives des grands types de particules identifiés au sol et pour chaque altitude de prélèvement (Figure 17), permettant donc de voir l'évolution chimique de la masse d'air. Ils ont complété cette analyse par des mesures d'ions et de cations qui leur ont permis de quantifier le vieillissement des masses d'air et *de facto* l'évolution de l'état de mélange. En effet, en mettant en avant l'augmentation de certains composés significatifs des activités anthropiques au sein des populations de particules, ils montrent que les particules collectées dans la ville de New Delhi et provenant des régions alentour (le désert du Thar, l'Himalaya, le Punjab et la plaine du Gange) s'enrichissent en composés d'origine et ceci se traduit par une évolution de l'état de mélange. En revanche, leur analyse ne permet pas de dire si c'est le mélange intraparticulaire qui évolue (mélange interne) ou bien le mélange interparticulaire (mélange externe) ou bien les deux ; bien qu'ils puissent émettre des hypothèses en étudiant l'évolution de la morphologie des particules entre les différents prélèvements. Une telle analyse, bien qu'apportant de précieuses informations, ne considère cependant pas la question de l'état de mélange de la même manière que celle avec laquelle elle sera abordée dans cette thèse selon la formulation de Riemer & West [2013].

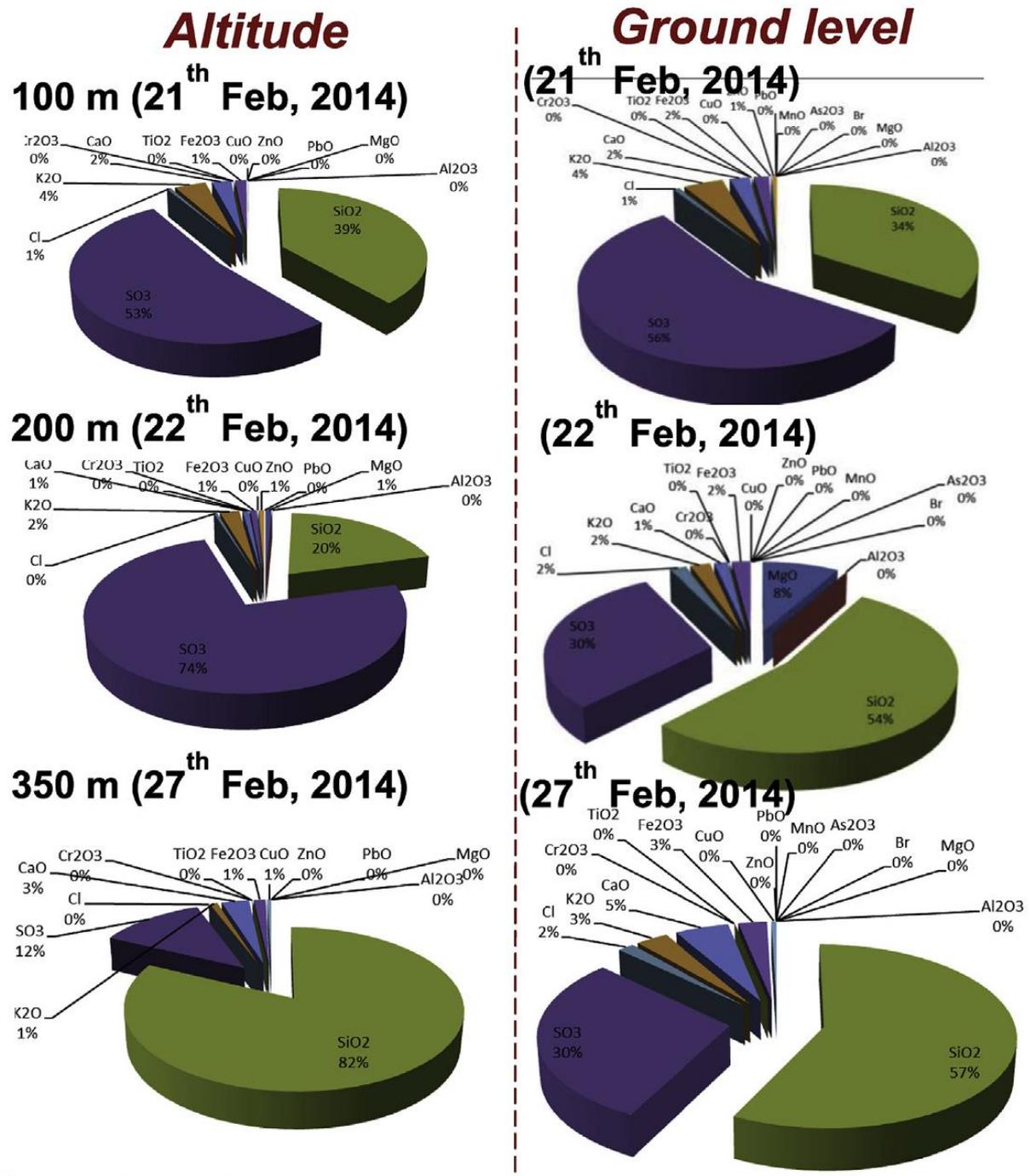


Figure 17 : Composés non-carbonés (en altitude versus au niveau du sol) identifiés à partir d'analyses XRF [Mishra et al., 2018]

Healy et al. [2014] ont ainsi mis en évidence un cycle urbain diurne de l'indice d'état de mélange (Figure 18). En effet, durant la journée, les émissions primaires prédominent (apport de nouvelles particules comportant un nombre d'espèces chimiques limité, par exemple lié au trafic automobile). Ceci se traduit par des valeurs de diversité intraparticulaire D_a et interparticulaire D_f faibles et donc par un indice d'état de mélange faible. Puis, en fin de journée et pendant la nuit, du fait, à la fois de la diminution du trafic et de certaines réactions

photochimiques ou au contraire à cinétique lente, avec notamment la formation de nitrate d'ammonium, les valeurs de D_α et D_γ augmentent et l'indice d'état de mélange augmente, se rapprochant d'un mélange interne pur des particules. Il convient néanmoins de remarquer que D_α augmente plus vite que D_γ . Cela tient au fait que l'indice d'état de mélange χ n'augmente pas du fait de l'apport de nouvelles espèces chimiques mais plutôt du fait du réarrangement d'espèces chimiques préexistantes entre elles.

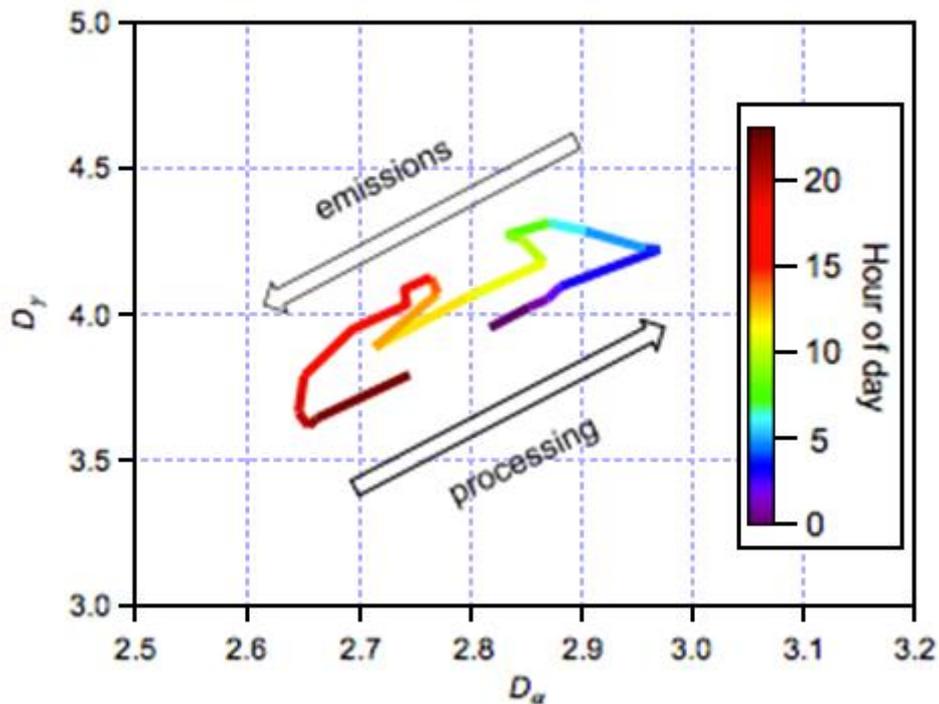


Figure 18 : Relation entre la diversité moyenne par particule D_α et la diversité moyenne de la population totale D_γ , les valeurs sont triées par heure de la journée ($N = 26$ jours) [Healy et al., 2014]

Comme présenté dans Riemer & West [2013] (Figure 16) ou Ching et al. [2017] (Figure 19), la manière la plus claire de représenter l'indice d'état de mélange des populations de particules consiste à construire un diagramme où D_γ est représenté en fonction de D_α . La répartition des points entre les droites de pente infinie ($D_\alpha = 1 \forall D_\gamma$ donc $\chi = 0\%$), de pente 1,5 (donc $\chi = 50\% \forall D_\alpha$ et D_γ) et de pente unité ($D_\gamma = D_\alpha$, donc $\chi = 100\%$) permet ainsi d'avoir une idée rapide de l'état de mélange : prédominance du mélange externe pour les points situés entre les droites correspondant à $\chi = 0\%$ et $\chi = 50\%$, et prédominance du mélange interne pour les points entre les droites correspondant à $\chi = 50\%$ et $\chi = 100\%$.

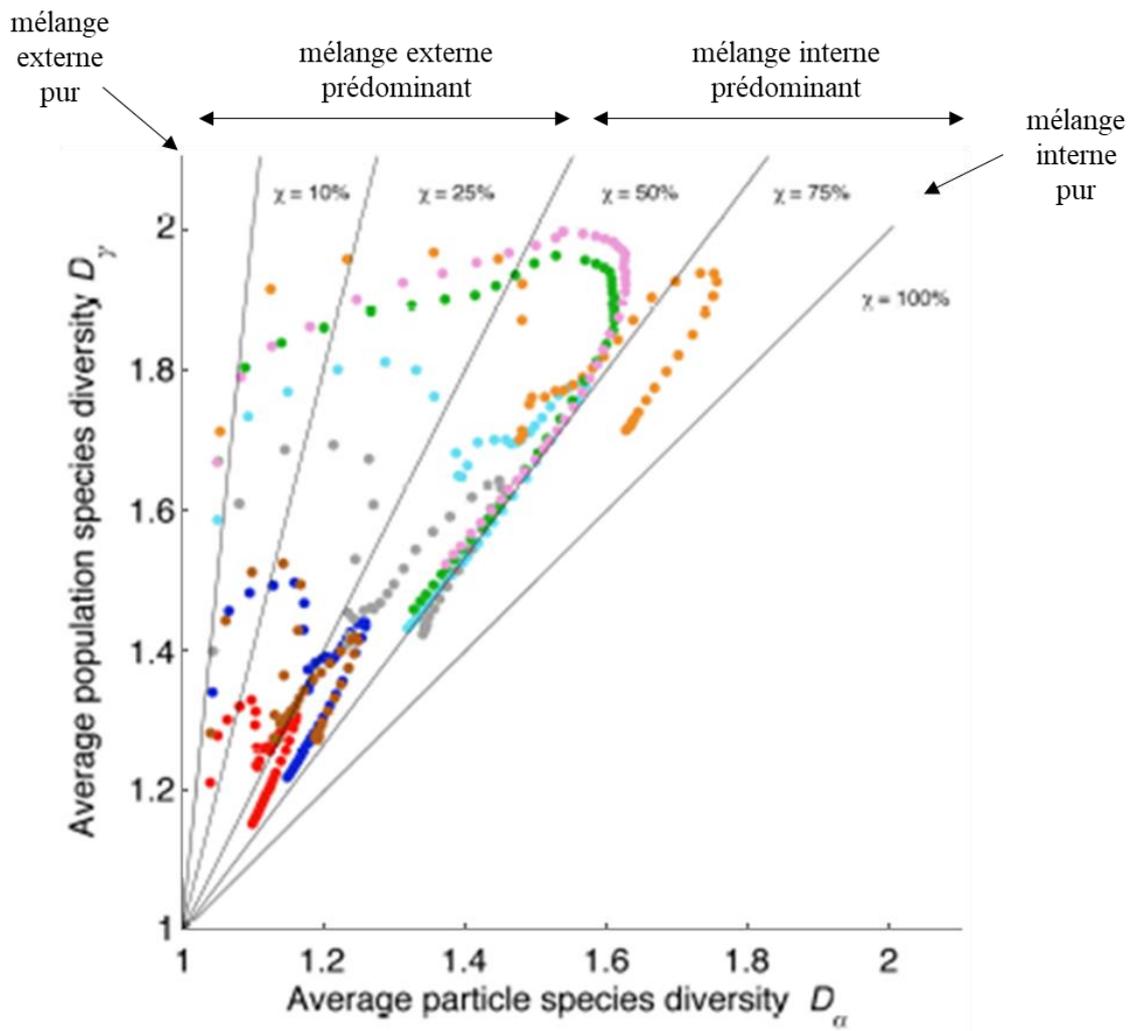


Figure 19 : Diagramme représentant l'état de mélange de 384 populations de particules collectées lors de différentes campagnes, modifié d'après Ching et al. [2017]

Chapitre 2

Méthodologie de caractérisation physico-chimique des particules

Ce deuxième chapitre présente la méthodologie de prélèvement et de caractérisation physico-chimique *in situ* des aérosols atmosphériques, ainsi que les techniques individuelle et globale de caractérisation "off-line" de ces particules, utilisées dans le cadre de cette étude. Il décrit également la méthodologie de calcul de l'indice d'état de mélange.

I. Prélèvement des aérosols atmosphériques

Lors de la campagne de terrain réalisée dans le cadre de cette étude, les aérosols atmosphériques ont été échantillonnés à l'aide de préleveurs par impaction en cascade :

- de type PM-10 Dekati® relié à une pompe, dont le débit est de 29 L.min⁻¹, pour les prélèvements effectués au niveau du sol.
- de type Sioutas® ultra léger et équipé de sa propre pompe, fonctionnant à un débit de 9 L.min⁻¹, pour les prélèvements effectués en altitude, car ultraléger.

Ces impacteurs sont constitués de trois surfaces de collecte, séparées par des étages successifs d'accélération des particules d'aérosol (montage dit "en cascade"), conduisant à des diamètres aérodynamiques équivalents de coupure différents.

Le diamètre aérodynamique équivalent de coupure est défini comme étant le diamètre d'une sphère équivalente (c'est-à-dire ayant la même inertie que la particule échantillonnée), de masse volumique 1 g.cm⁻³, collectée avec une efficacité de 50% sur l'étage d'impaction considéré. Cela signifie que plus de 50% des particules dont le diamètre aérodynamique est supérieur à

Matériels et méthodes

cette valeur seront collectées et moins de 50% des particules de taille inférieure à ce diamètre de coupure seront collectées (Figure 20).

Grâce à l'inertie des particules transportées, l'impacteur permet d'effectuer un premier classement des particules en fonction de leur diamètre aérodynamique.

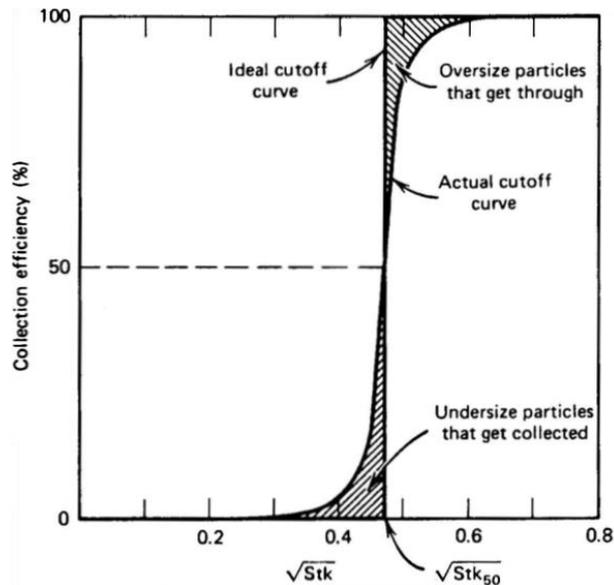


Figure 20 : Efficacité de collecte d'un étage d'impacteur en fonction du diamètre aérodynamique des particules [Hinds, 2012]

L'impacteur en cascade de type Dekati[®] utilisé se présente ainsi :

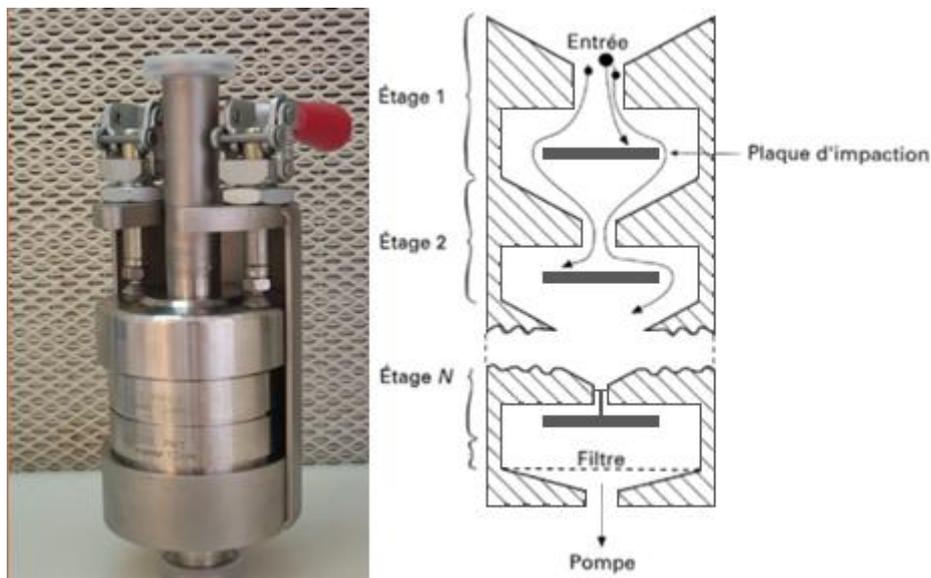


Figure 21 : Schéma de principe de fonctionnement [Kleitz and Boulaud, 1995] et photo d'un impacteur en cascade (source : <https://lpca.univ-littoral.fr/equipements/prelevements-et-analyse-des-aerosols-inorganiques/>)

La pompe reliée en sortie de l'impacteur va permettre d'aspirer l'air à travers celui-ci. Le flux d'air passe par le premier orifice d'accélération puis les particules sont déviées par la surface de collecte. Les particules dont l'inertie est suffisante s'impacteront sur le support de collection et les autres seront entraînées vers l'étage inférieur par le flux d'air. Pour chaque étage de collection et à débit constant, la vitesse du flux d'air va augmenter lors du passage d'un étage supérieur à l'étage inférieur, dans la mesure où les orifices d'accélération des étages supérieurs sont plus larges que ceux des étages inférieurs. Le modèle utilisé pour nos prélèvements ne dispose que de trois étages, mais il existe des impacteurs en cascade avec un plus grand nombre d'étages et qui permettent ainsi un tri granulométrique plus fin des particules lors de leur prélèvement.

Nous disposons au choix, pour l'impacteur Dekati[®], d'étages d'accélération ayant un diamètre de coupure de 2,5 μm , 1 μm ou 0,1 μm , sachant que le premier étage collecte systématiquement les particules ayant un diamètre de coupure égal à 10 μm .

L'impacteur en cascade de type Sioutas[®] fonctionne sur le même principe. Pour ce modèle, en revanche, le premier étage d'impaction possède un diamètre de coupure égal à 2,5 μm . Les autres étages d'impaction successifs permettent quant à eux de prélever avec des diamètres de coupure de 1 μm , 0,5 μm et 0,25 μm .



Figure 22 : Photo d'un impacteur en cascade Sioutas[®] (source : <https://aesolutions.com/sioutas-cascade-impactor>)

II. Analyse individuelle de particules par MEB-EDX

II.1. Microscopie Electronique à Balayage associée à la spectrométrie d'émission X

La microscopie électronique à balayage (MEB), couplée à la spectrométrie d'émission X dispersive en énergie (MEB-EDX) est basée sur les interactions entre électrons et matière. Cette technique permet d'observer des échantillons à un grossissement pouvant aller jusqu'à 100 000 et de mener en parallèle leur analyse chimique élémentaire.

Un microscope électronique à balayage est constitué des éléments suivants (Figure 23):

- une colonne électronique, maintenue sous vide, comprenant un canon à électrons générant un faisceau électronique, plusieurs lentilles électromagnétiques, plusieurs bobines électriques d'alignement et de réglage et un dispositif de balayage électronique du faisceau
- une chambre d'observation où est introduit l'échantillon et qui est maintenue sous vide (entre 10^{-3} et 10^{-5} Pa) pendant l'analyse
- 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

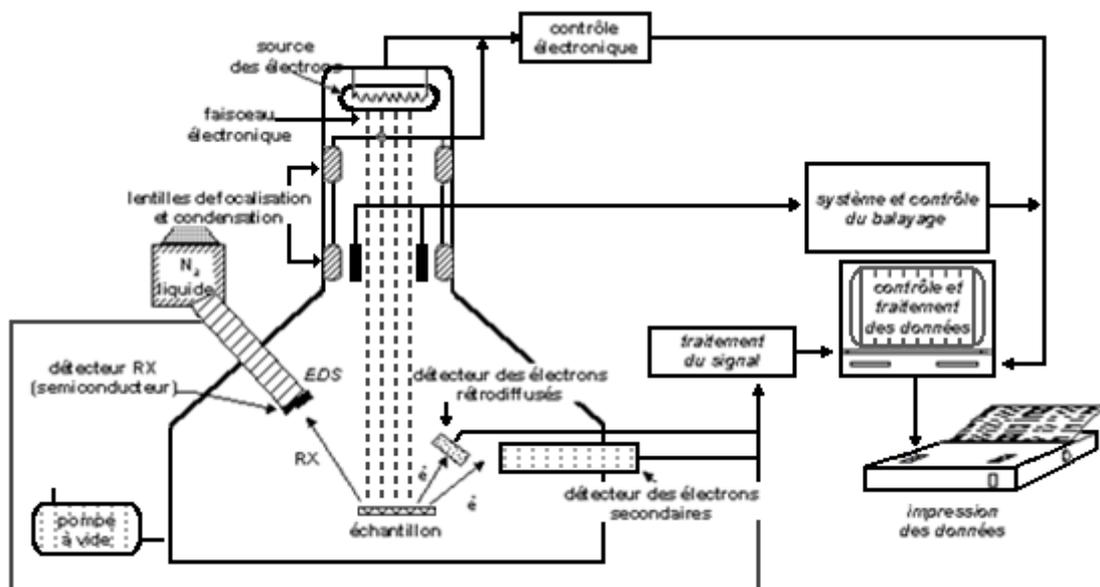


Figure 23 : Schéma d'un microscope électronique à balayage (source : Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques - <http://www.lrmh.fr/Microscopie-electronique-a.html>)

Le canon à électrons génère un faisceau ultrafin (jusqu'à quelques nanomètres) d'électrons, fortement accélérés par des tensions ajustables de quelques centaines de volts à quelques dizaines de kV [Paqueton and Ruste, 2006]. Les électrons peuvent être générés de deux manières :

- par une cathode chaude à effet thermo-ionique pour les sources W et LaB₆ : le filament de tungstène et le cristal d'hexaborure de lanthane sont chauffés à respectivement environ 2700 K et 1800 K et les électrons seront accélérés par la forte tension d'une anode placée en regard du canon à électrons et polarisée sous une tension pouvant atteindre plusieurs centaines de kV.
- par une cathode froide à émission de champ pour le FEG (Field Emission Gun). Les électrons sont arrachés, par effet tunnel, d'une pointe en tungstène extrêmement fine soumise à une tension d'environ 1 kV.

L'échantillon placé dans la chambre du microscope va être bombardé par ce faisceau. Les émissions d'électrons produites par l'échantillon vont nous permettre essentiellement d'obtenir des informations sur la taille et la morphologie des particules.

L'interaction entre ces électrons et les atomes entraîne l'émission de différents types de particules et rayonnements (Figure 24) :

- des électrons secondaires qui sont arrachés de la surface de l'échantillon suite à l'interaction inélastique entre le faisceau d'électrons primaires et les atomes constituant l'échantillon
- des électrons primaires rétrodiffusés qui résultent de l'interaction quasi-élastique entre les électrons du faisceau incident et le noyau des atomes de l'échantillon
- des électrons transmis, sans interaction avec le matériau traversé
- des électrons diffusés de manière élastique (sans perte de l'énergie incidente) et inélastique (avec une perte partielle d'énergie)
- des électrons Auger, liés au comblement de la vacance électronique provoquée par le faisceau incident, au niveau des couches internes. Un électron de plus haute énergie vient alors occuper l'orbitale atomique laissée vacante, la différence d'énergie entre les deux orbitales étant transmise à un électron périphérique qui est émis
- des photons X, soit émis en compétition avec l'émission Auger (phénomène de fluorescence), soit émis directement après ionisation des atomes. C'est ce dernier phénomène qui est utilisé en spectrométrie d'émission X

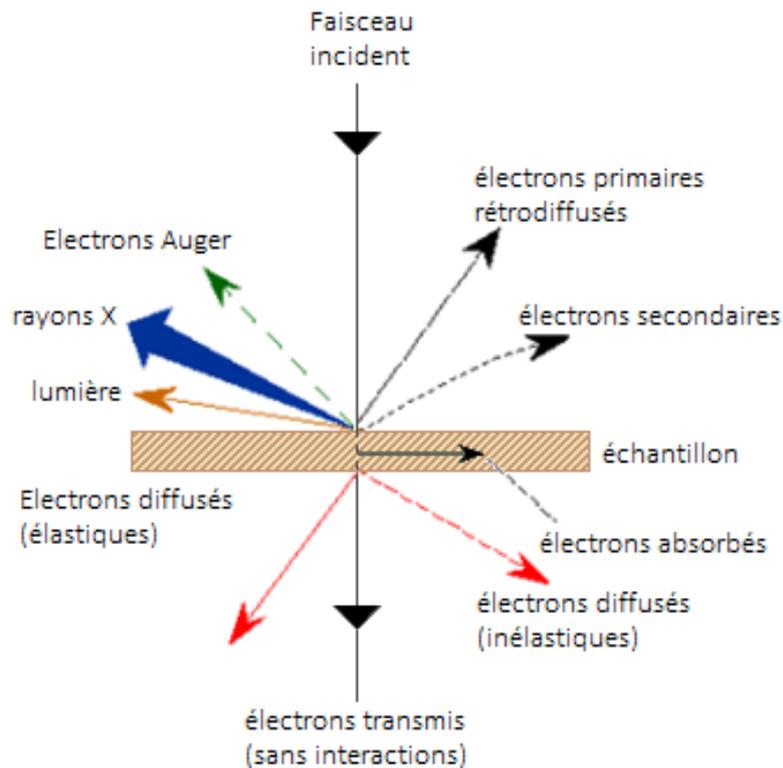


Figure 24 : Les différents types de particules et de rayonnements émis lors du bombardement d'un échantillon par un rayonnement électronique (source : http://www.mssmat.ecp.fr/home/moyens/microscopie/principes/microscope_electronique_a_balayage)

Chaque photon X, électron Auger ou rayonnement généré a une énergie caractéristique dont on va se servir pour caractériser la composition chimique de l'échantillon. Pour réaliser des images avec la technique de MEB, ce sont plutôt les électrons secondaires et rétrodiffusés qui sont utilisés, apportant une information topographique et chimique, respectivement.

Le microscope électronique à balayage utilisé dans le cadre de cette étude est le JEOL JSM-7100F à canon à effet de champ Schottky (correspondant à une différence de potentiel négative par rapport à son environnement subie par le canon à électrons et qui entraîne la création d'un champ électrique à la surface de l'émetteur). Il possède un système cryogénique Quorum® PP3010 P et trois spectromètres EDX Bruker Quantax® 800 équipés de fenêtres en silicium de 30 mm². Cet instrument permet d'obtenir des images avec une résolution jusqu'à 3 nm, à une tension d'accélération de 15 kV, une distance de travail de 10 mm et sous un courant de sonde de 5 nA.

II.2. Automatisation de l'analyse de particules par MEB-EDX en mode automatique

L'avantage du MEB-EDX est que c'est l'une des rares techniques micro-analytiques "non destructives", qui peut renseigner à la fois sur la morphologie et la composition des échantillons environnementaux. C'est notamment le cas de la fraction solide des aérosols atmosphériques, et ce, directement à l'échelle de la particule individuelle. De plus, grâce à l'automatisation de cette technique, il est possible de déterminer la composition chimique élémentaire d'un grand nombre de particules (plus d'un millier), afin de pouvoir obtenir des résultats représentatifs de toute la population de particules après un traitement statistique robuste. Il sera ainsi possible, par identification et quantification des éléments chimiques présents au sein des particules, de mettre en évidence leurs sources ou leurs modes de génération par exemple.

Pour procéder à l'analyse de particules en mode automatisé, on peut utiliser soit les images obtenues avec le détecteur d'électrons secondaires (Figure 25), soit le détecteur d'électrons rétrodiffusés (Figure 26). Néanmoins, les électrons secondaires apportant un contraste essentiellement topographique, il est plus aisé d'automatiser la détection des particules à partir d'une image acquise en électrons rétrodiffusés. Le contraste de l'image acquise en rétrodiffusion étant essentiellement dû à la densité électronique des atomes rencontrés par le faisceau incident, les particules apparaîtront d'autant plus claires qu'elles contiennent des atomes lourds, de numéro atomique élevé, lorsqu'elles sont collectées sur un substrat constitué d'atomes légers type carbone et oxygène. On détermine ensuite un seuil de niveau de gris qui permet de transformer les images présentant différents niveaux de gris en images binaires (Figure 27). Pour cela, les pixels plus clairs que le seuil sont transformés en pixels blancs et assimilés à de la particule, alors que les pixels plus sombres sont transformés en pixels noirs et sont assimilés à du substrat. Il est parfois nécessaire d'appliquer un traitement d'image supplémentaire afin de lisser les contours des particules par exemple ou de combler des trous éventuels qu'elles pourraient présenter après binarisation et ce, afin de permettre une caractérisation morphologique correcte des particules (et ainsi éviter la présence d'artefacts par exemple) (Figure 28). L'analyse automatisée peut alors démarrer.

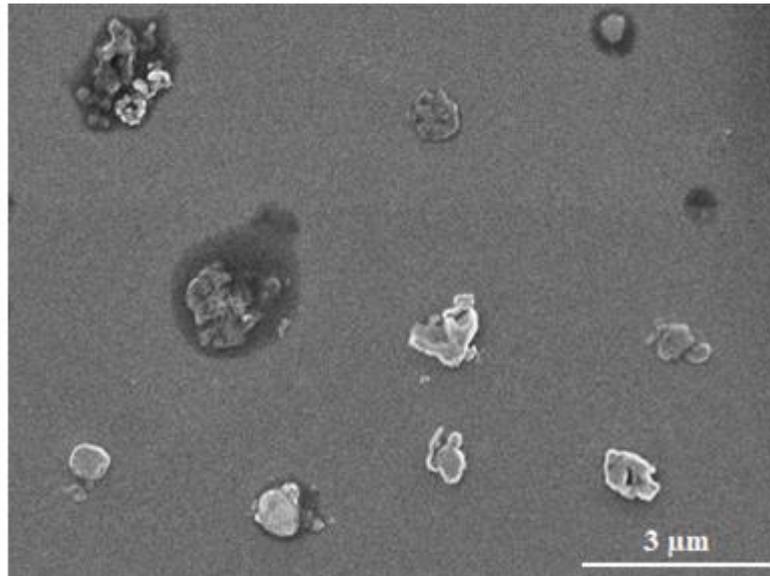


Figure 25 : Image en électrons secondaires de particules, collectées dans la zone industrielle de Dunkerque, acquise par microscopie électronique à balayage sur substrat en carbone Formvar® à une tension d'accélération de 15 kV, un courant de sonde de 300 pA et un grossissement de x7500

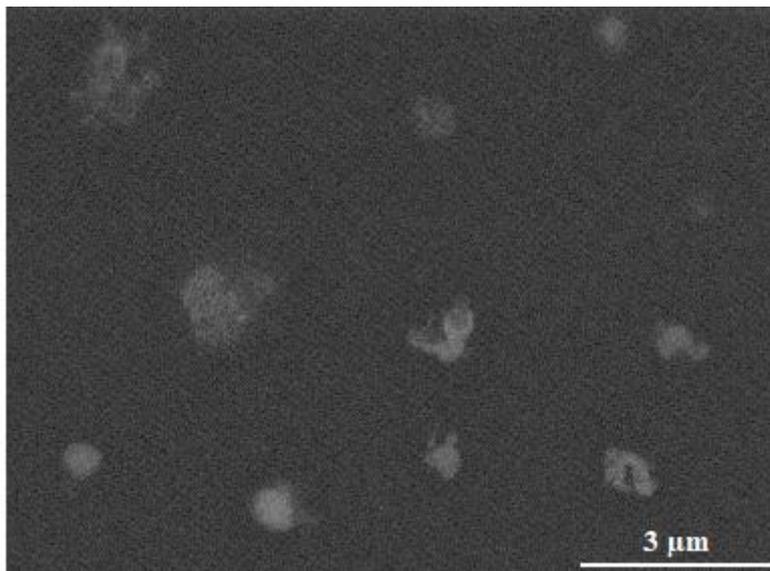


Figure 26 : Champ d'observation présenté en Figure 25, acquis ici par détection des électrons rétrodiffusés à un grossissement de x7500

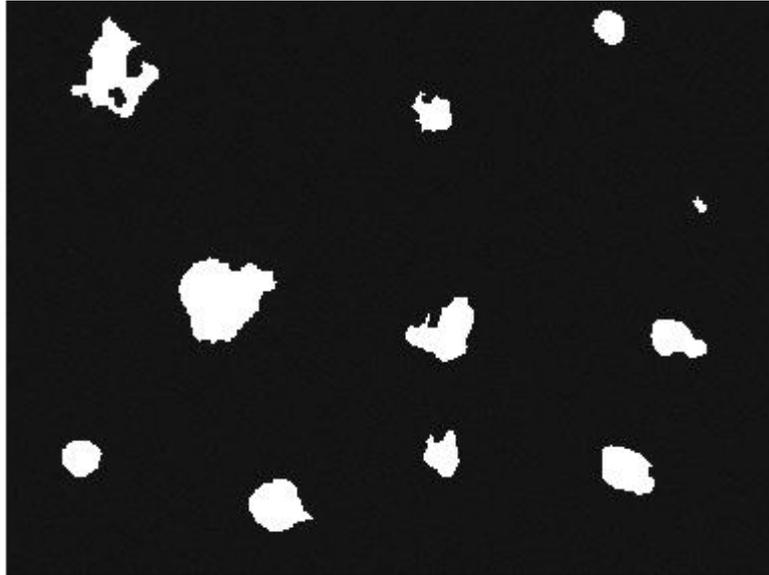


Figure 27 : Image binaire obtenue après application des seuils de niveau de gris à l'image acquise en Figure 26 par détection des électrons rétrodiffusés

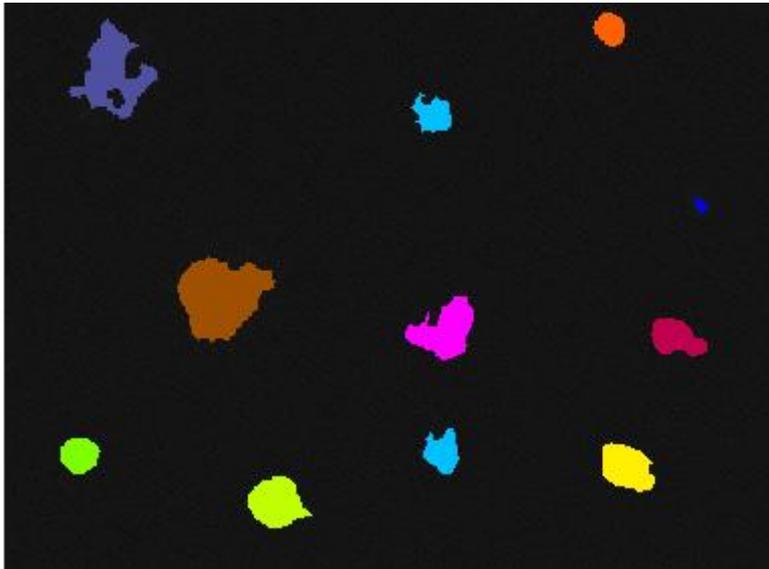


Figure 28 : Image binaire finale obtenue après traitement d'image permettant un repérage couleur individuel des différentes particules

II.3. Quantification chimique élémentaire des particules

La quantification élémentaire à partir du spectre d'émission X passe tout d'abord par une phase d'extraction du fond continu spectral, puis une déconvolution des raies d'émission X pour aboutir à une quantification à partir de l'intensité de ces raies. Afin de tester différentes procédures de quantification, des particules modèles, de composition connue, ont été remises en suspension dans l'air puis impactées sur des grilles de cuivre recouvertes d'un film de

carbone Formvar[®], grilles employées habituellement en Microscopie Electronique en Transmission (MET). Le Formvar[®] est une résine modifiée de polyvinyl acétate dont la grille de cuivre est recouverte et qui a la particularité de rigidifier le film sans pour autant le rendre trop épais. En effet, les grilles MET présentent l'avantage d'être très fines (épaisseur de 40 à 60 nm) et donc de peu contribuer au signal d'émission X des particules analysées.

II.3.a. Extraction du fond continu

Les spectres d'émission X présentent un fond continu, également appelé "Bremsstrahlung" ou Rayonnement Continu de Freinage (Figure 29). Ce bruit de fond est dû au rayonnement à spectre large émis lors du ralentissement et du changement de direction des électrons primaires lorsqu'ils pénètrent dans l'échantillon. Il varie en fonction des conditions expérimentales (tension d'accélération, courant de sonde), de l'épaisseur et de la composition chimique de l'échantillon analysé. Il est nécessaire de retirer ce fond spectral afin d'extraire l'information propre aux éléments constituant l'échantillon.

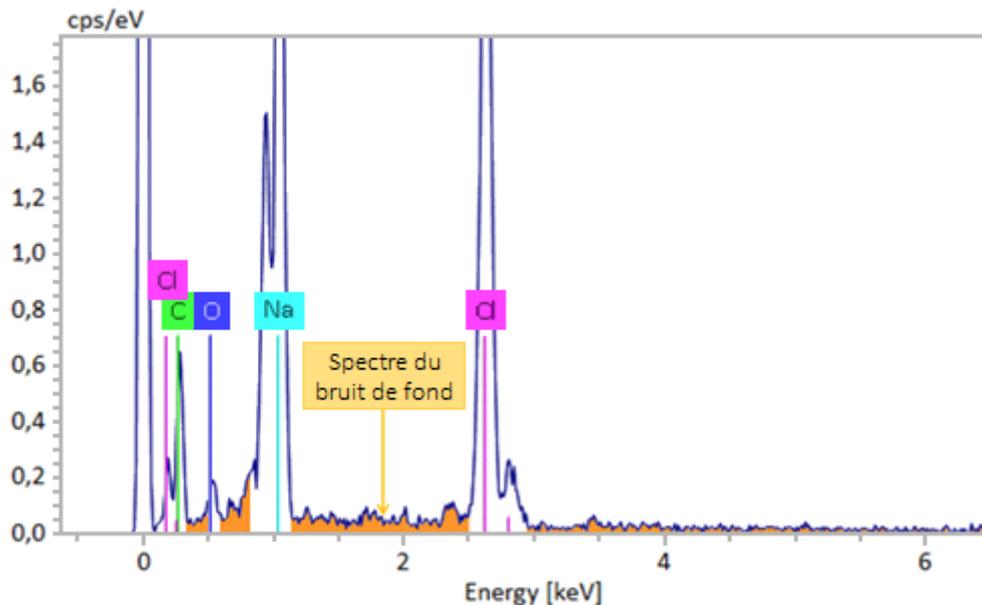


Figure 29 : Spectres d'émission X d'une particule de NaCl illustrant le rayonnement continu de freinage ou "Bremsstrahlung" (en orange)

En effet, pour les éléments en faible concentration dans l'échantillon, c'est-à-dire ceux dont la concentration est inférieure à 5% en masse, la variation du fond continu peut masquer le signal émis, notamment dans la zone comprise entre 0 et 3 - 4 keV, où elle peut être très importante. Pour les hautes énergies, en revanche, le bruit de fond pose nettement moins de problème car

sa variabilité, mesurée par le rapport signal/bruit du spectre est beaucoup plus faible (Figure 29).

Il s'est avéré nécessaire, dans le cadre de notre étude, de calculer la variation du bruit de fond de manière très précise dans la zone d'énergie entre 0 et 3 keV, afin de quantifier correctement tous les éléments présents dans les particules. La difficulté réside dans le fait que les milliers de spectres acquis pour un échantillon seront tous traités automatiquement de la même manière, quels que soient les éléments contenus dans les particules, donc quelles que soient les raies d'émission présentes dans le spectre. Il convient donc de choisir précisément les fenêtres énergétiques qui serviront de référence pour l'extraction du fond continu. Aucune raie d'émission ne doit être présente dans ces fenêtres de référence.

Considérant les principaux éléments chimiques susceptibles d'être présents au sein des particules atmosphériques (dits "éléments majeurs"), le Tableau 4 présente les intervalles d'énergie sélectionnés pour le calcul du bruit de fond lors de leur analyse.

n° d'intervalle	Début (keV)	Fin (keV)
1	0,068	0,078
2	0,113	0,118
3	0,193	0,198
4	0,348	0,358
5	0,438	0,453
6	0,583	0,593
7	0,758	0,768
8	1,013	1,018
9	1,123	1,223
10	1,323	1,368
11	2,993	3,118

Tableau 4 : Intervalles d'énergie utilisés dans cette étude pour l'extraction du bruit de fond lors de l'analyse automatisée des particules d'aérosols par MEB-EDX

Le logiciel Bruker Quantax® d'analyse quantitative permet de choisir entre trois méthodes de traitement du fond continu appelées "Math", "MEB" et "MET" :

- l'option "Math" est un filtre mathématique qui va extraire le bruit de fond des spectres par interpolation entre les fenêtres successives de référence

Matériels et méthodes

- les options "MET" et "MEB", en revanche, sont des modèles physiques (obtenus à partir de spectres d'échantillons respectivement fins ou massifs) qui vont chercher à ajuster au mieux le fond continu au spectre enregistré, l'ajustement se faisant au niveau des fenêtres de référence.

Les résultats des comparaisons entre ces trois options d'extraction du fond continu (Figure 30) lors de l'analyse de particules "modèles" montrent que le choix de l'une ou de l'autre n'est pas significatif sur les résultats de quantification obtenus pour nos particules, que ce soit pour les éléments légers ($Z < 11$) ou les autres. Cela s'explique probablement par le fait que nos particules microniques ou submicroniques présentent un fond continu très faible. Des écarts plus conséquents entre ces méthodes d'extraction du fond continu doivent probablement être observées pour des échantillons massifs qui présentent un fond continu beaucoup plus important (très grosses particules ou support de collecte massif).

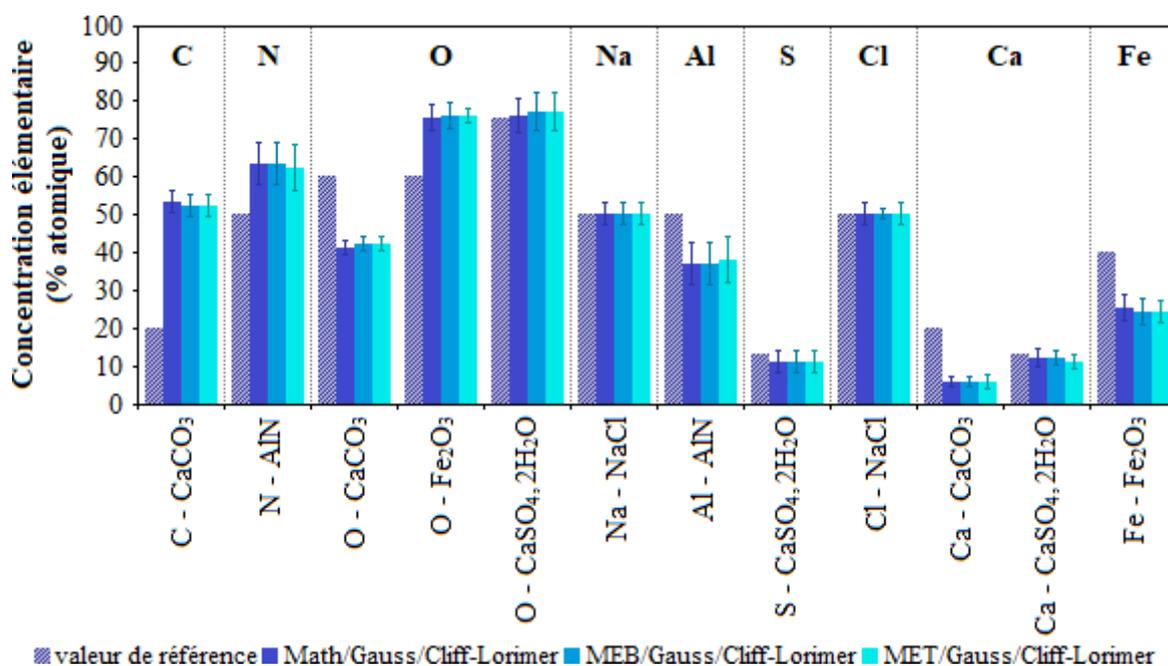


Figure 30 : Influence de la méthode d'extraction du fond continu ("Math", "MEB" ou "MET") sur la quantification élémentaire par la méthode de Cliff-Lorimer et ce pour une déconvolution gaussienne des raies d'émission (barres d'erreur à ± 2 écarts-type)

En conclusion, ce paramètre n'est pas déterminant pour le traitement des spectres de particules atmosphériques, tout au moins lors de l'utilisation de grilles MET comme substrat de collecte des particules, telles qu'utilisées lors de nos essais. Dans la suite de cette étude, la méthode "MET", qui a été développée à partir de l'analyse d'échantillons standards fins sur grilles MET, sera sélectionnée.

II.3.b. Déconvolution des raies d'émission X

Une fois le fond continu extrait, le nombre de photons X détectés dans une gamme d'énergie donnée du détecteur doit être associé à chacune des raies d'émission élémentaire spécifiques présentes dans cet intervalle d'énergie d'émission X. Nous procédons alors à une déconvolution des signaux propres aux éléments, c'est-à-dire à une séparation des raies d'émission caractéristiques. Le logiciel Bruker Quantax[®] propose trois méthodes de déconvolution : gaussienne, "Bayes" et "Séries" :

- la déconvolution gaussienne, consiste à modéliser chaque raie d'émission de manière indépendante, en faisant l'hypothèse que le nombre de photons (ou "nombre de coups") mesurés suit une distribution gaussienne, centrée sur la valeur d'énergie d'émission théorique de l'élément considéré.

- la méthode "Séries", consiste à déconvoluer les raies d'émission X en séries, en connaissant les rapports d'intensité entre les différentes raies constituant une série. Par exemple, la série K est composée de quatre raies d'émission ($K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, $K_{\beta 1}$, $K_{\beta 2}$) dont le rapport d'intensité dépend de l'élément chimique considéré.

- la méthode "Bayes" fonctionne sur le même principe que "Séries" mais avec ajout d'un filtre de type Bayésien permettant d'introduire des contraintes *a priori* sur le résultat du calcul de déconvolution. Son intérêt est notamment de pouvoir être utilisée en cas de modification des effets d'absorption et de fluorescence.

La Figure 31 présente les résultats obtenus sur les particules modèles pour ces différents types de déconvolution des raies d'émission.

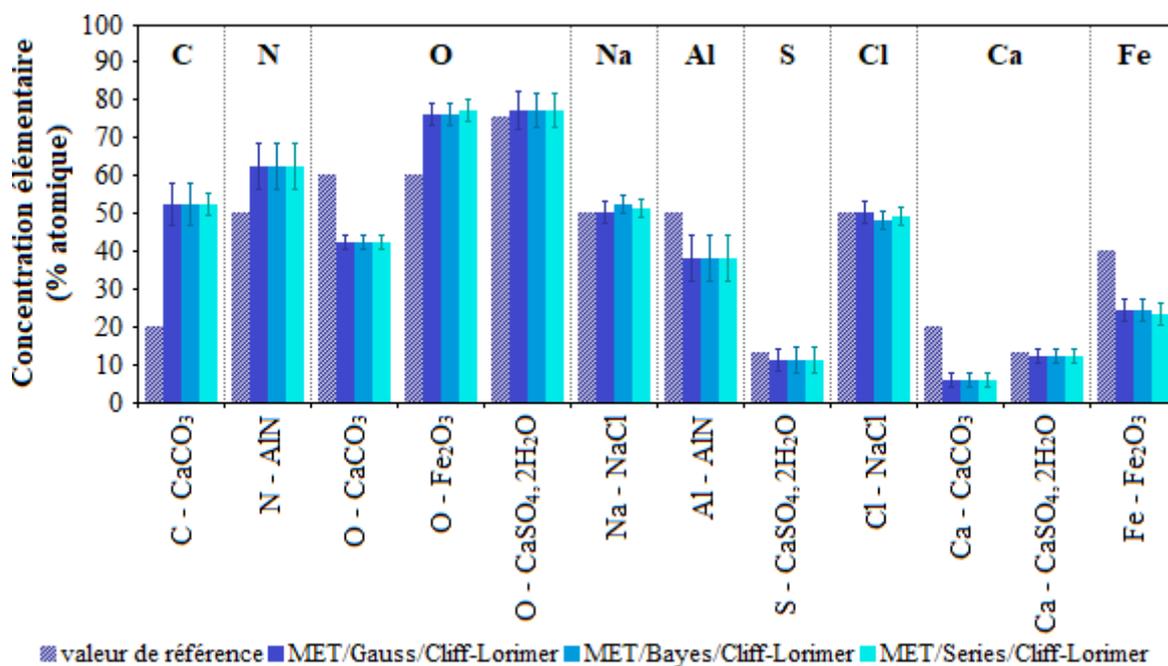


Figure 31 : Influence de la méthode de déconvolution des raies d'émission ("Gauss", "Bayes" et "Séries") sur la quantification élémentaire de particules "modèles". L'extraction du fond continu a été réalisée par la méthode "MET" et la quantification élémentaire par la méthode de Cliff-Lorimer (barres d'erreur à ± 2 écarts-type)

Quel que soit l'élément considéré, on remarque très peu de différences dans les résultats obtenus par ces différentes méthodes de déconvolution. Ces légères différences peuvent en outre être dues à une certaine disparité de la taille des particules analysées pour un même composé (Tableau 5). Les quantifications élémentaires obtenues par les méthodes "Séries" et "Bayes" étant cependant légèrement moins justes lors de la quantification élémentaire du chlorure de sodium dans NaCl, composé forcément assez abondant en milieu littoral, nous utiliserons la méthode dite de "Gauss" dans la suite de cette étude.

Composé modèle	Nombre de particules analysées	Diamètre moyen des particules (\pm S.D.)
CaCO ₃	83	1513 \pm 644 nm
AlN	131	1412 \pm 590 nm
CaSO ₄ , 2H ₂ O	47	256 \pm 33 nm
Fe ₂ O ₃	55	718 \pm 238 nm
NaCl	491	243 \pm 78 nm

Tableau 5 : Nombre et taille des particules modèles analysées dans le cadre de l'évaluation de l'impact de la méthode de déconvolution des raies d'émission sur la quantification élémentaire

II.3.c. Méthodes de quantification

La quantification consiste à établir une relation entre l'intensité du signal d'émission X de l'élément et sa concentration au sein de la particule. Trois méthodes de quantification, décrites ci-après de la plus simple à la plus avancée, ont été testées pour l'optimisation de l'analyse individuelle de particules par MEB-EDX en mode automatisé. Elles sont toutes basées sur la 1^{ère} approximation de [Castaing \[1952\]](#), qui permet de déterminer les concentrations élémentaires apparentes de l'élément i dans un échantillon plan poli à partir des intensités mesurées, par rapport à des standards de concentrations élémentaires connues, selon l'équation suivante :

$$\frac{C_i}{C_{(i)}} = \frac{I_i}{I_{(i)}} = k_i$$

(Équation 5)

où $C_{(i)}$ et $I_{(i)}$ sont respectivement la concentration et l'intensité d'émission X de l'élément i dans le standard pur et C_i et I_i sont respectivement la concentration apparente et l'intensité d'émission X de l'élément i dans l'échantillon étudié

Le facteur k_i (ou "k-factor") dépend de la tension d'accélération et du courant de sonde du microscope, du numéro atomique de l'élément i considéré, de la taille de la particule analysée et de l'efficacité du détecteur EDX. Les facteurs k_i sont déterminés pour chaque élément chimique i en utilisant des standards minces de composition connue. Les éléments chimiques sont mesurés par alliage (A et B) et comparés au silicium selon l'équation suivante :

$$k_{AB} = \left(\frac{k_{ASi}}{k_{BSi}} \right)$$

(Équation 6)

Cette méthode de quantification ne tient pas du tout compte des effets de matrice (absorption des RX émis, par la particule elle-même, phénomènes de fluorescence, voir ci-après) et d'une éventuelle géométrie particulière de l'échantillon. Elle ne fournira donc qu'une quantification approximative qui servira de première approximation pour les méthodes de quantifications itératives plus élaborées décrites ci-dessous.

▪ P/B ZAF (Peak-to-Background-method) : cette méthode de déconvolution tient compte des effets de matrice chimique, à travers trois phénomènes physiques : l'effet d'hétérogénéité de composition de la matrice (Z), l'effet de différence d'absorption (A) des rayons X caractéristiques et du rayonnement continu de freinage dans l'échantillon, par rapport au standard employé et l'effet de fluorescence dans l'échantillon (F). La fluorescence correspond ici, après absorption d'un photon X par l'élément considéré, à une désexcitation partiellement radiative, donc correspondant à une transition énergétique plus faible.

Cette méthode permet ainsi d'obtenir la concentration d'un élément i à partir d'une concentration apparente $k_i C_{(i)}$ [Goldstein *et al.*, 2003] en prenant en compte les différences de composition de matrice et de conditions opératoires entre l'échantillon analysé et un standard de composition connue, différences qui aboutissent à un facteur de correction noté "ZAF" .

La concentration de l'élément i analysé dans l'échantillon C_i s'exprime donc ainsi :

$$C_i = ZAF_i \cdot k_i \cdot C_{(i)}$$

(Équation 7)

où **ZAF** est le facteur correctif des effets de matrice décrits auparavant, k_i qui a la même signification que dans l'(Équation 5 et $C_{(i)}$ est la concentration massique de l'élément i dans le standard employé.

La méthode P/B ZAF a été développée spécifiquement pour échantillons massifs plans polis. Lorsque le volume de l'échantillon est inférieur à la poire de diffusion des électrons dans la matière, des corrections des effets de géométrie sont nécessaires, ce qui est le cas des particules atmosphériques étudiées ici, dont la taille est comprise globalement entre 0,1 et 20 μm . Ainsi, la quantification élémentaire de ces particules par cette méthode de quantification n'aboutira probablement qu'à une quantification grossière. Cette méthode pose par ailleurs l'hypothèse que les photons caractéristiques et ceux du rayonnement continu de freinage proviennent de la même région de l'échantillon et peuvent être considérés comme étant tous des photons caractéristiques. En partant de cette hypothèse, le "peak to background ratio" d'un élément i est le même qu'on considère une particule ou un échantillon massif [Trincavelli & van Grieken, 1994].

▪ Cliff-Lorimer : cette méthode de quantification, initialement développée pour les analyses par microscopie électronique en transmission, est particulièrement utilisée pour l'analyse

quantitative d'échantillons d'épaisseur fine (quelques dizaines de nanomètres). [Cliff & Lorimer \[1972\]](#) ont montré que pour les couches minces, il est inutile d'utiliser des standards massifs plans polis si les spectres d'émission X de deux éléments (A et B) sont acquis simultanément.

L'équation utilisée pour cette méthode de quantification est :

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \cdot \frac{I_A}{I_B}$$

(Équation 8)

où k_{AB} est un facteur de sensibilité appelé facteur de Cliff-Lorimer.

Si l'échantillon est suffisamment fin (quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur) Cliff et Lorimer considèrent qu'il n'y a ni auto-absorption des RX émis, ni fluorescence et le facteur k_{AB} ne dépend alors que de l'effet d'hétérogénéité de composition chimique de la matrice (Z). Les concentrations de tous les éléments identifiés sont ainsi déterminées puis normalisées (somme des concentrations ramenée à 100%).

Ainsi, cette méthode n'inclut aucune correction liée aux effets d'absorption ou de fluorescence, ni de correction liée à des conditions d'acquisition différentes entre l'échantillon inconnu et le standard. Dans la mesure où les particules atmosphériques peuvent mesurer plusieurs centaines, voire plusieurs milliers de nanomètres de diamètre, on s'attend à ce que cette méthode de quantification donne des résultats approximatifs, car les effets d'absorption peuvent difficilement être négligés dans ce cas, notamment pour les éléments légers très sensibles à ces effets.

- $\Phi(\rho z)$: cette méthode de quantification est une méthode globale, c'est-à-dire qu'elle tient compte des facteurs de correction ZAF, mais elle est basée sur la distribution du rayonnement émis sur une profondeur Φ et tient compte de la masse volumique ρ et l'épaisseur z de l'échantillon. La fonction de distribution en profondeur $\Phi(\rho z)$ a été définie par [Castaing \[1952\]](#) comme étant le rapport du nombre d'ionisations engendrées à la profondeur ρz au nombre d'ionisations engendrées dans une couche mince de même épaisseur isolée.

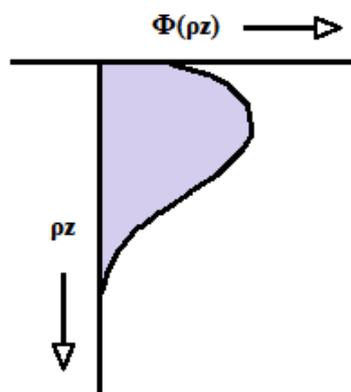


Figure 32 : Evolution en unité arbitraire de l'ionisation en fonction de la profondeur (source : Northern Arizona University)

Il existe différentes approches pour calculer le nombre de photons X émis par unité de volume en fonction de la profondeur [Pouchou and Pichoir, 1990], basées sur des équations mathématiques beaucoup plus complexes que celles utilisées dans les méthodes Cliff-Lorimer ou PB-ZAF.

La Figure 33 présente les concentrations atomiques obtenues par ces trois méthodes de quantification proposées par le module "Quantax" du logiciel Bruker "Esprit®" pour les particules modèles testées dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 5.

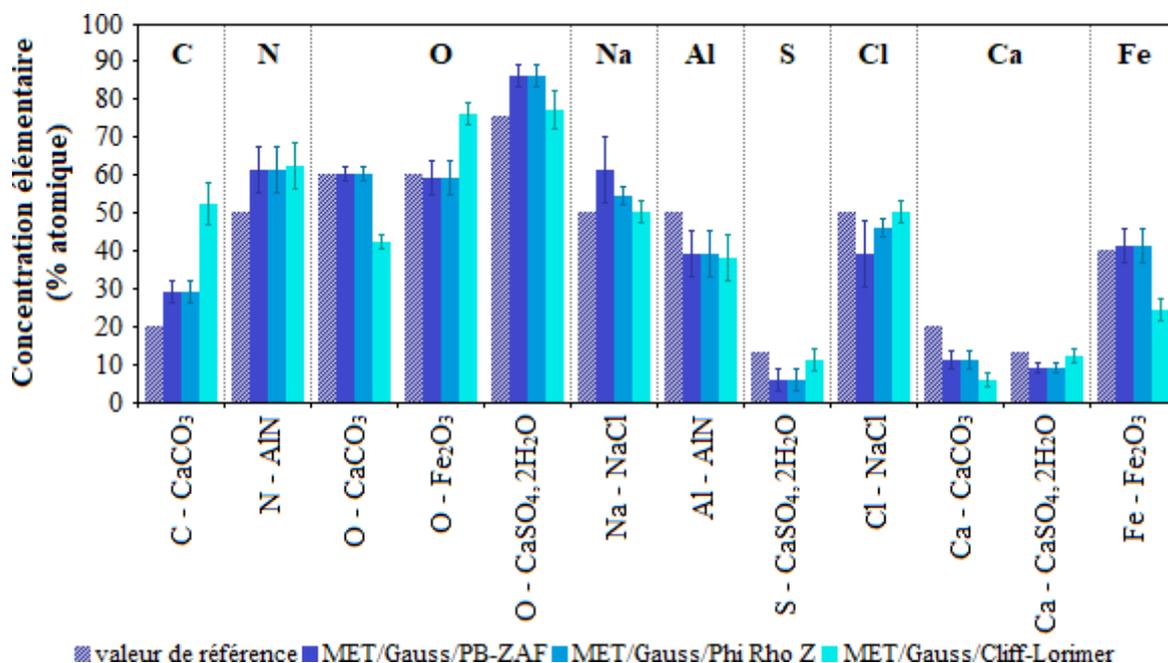


Figure 33 : Influence de la méthode de quantification utilisée (P/B ZAF, Phi Rho Z, Cliff-Lorimer) sur les valeurs des concentrations atomiques obtenues pour les particules modèles, après extraction du fond continu par la méthode "MET" et une modélisation gaussienne des raies d'émission (barres d'erreur à ± 2 écarts-type)

Les concentrations obtenues en carbone et en oxygène par la méthode Cliff-Lorimer sont très éloignées des valeurs nominales. De plus, cette méthode nécessite de saisir la taille des particules analysées parmi les données d'entrée du calcul, ce qui ne peut être fait de manière automatique pour chaque particule. Une taille moyenne de particule a donc été considérée, ce qui entraîne inévitablement un biais dans la quantification.

Pour confirmer cette forte dépendance à la taille, une comparaison a été réalisée entre les cinq plus grosses particules (de diamètre moyen 1102 nm) de sulfate de calcium di-hydraté analysées et les cinq plus petites (de diamètre moyen 68 nm) dans notre jeu de données (Tableau 6). Les résultats aboutissent à des quantifications significativement différentes selon la taille des particules. Ils semblent plus justes pour de grosses particules, alors qu'on s'attendait plutôt à avoir de meilleurs résultats sur les petites particules. La nature du support de collecte pourrait expliquer un tel résultat, puisque dans le cas des petites particules, la contribution du carbone et de l'oxygène provenant de ce support (film en polymère renforcé de type Formvar®) va être plus marquée que dans le cas de plus grosses particules.

	Ca	S	O
Pourcentages atomiques attendus	12,5	12,5	75
Intervalle de confiance à 95% Particules de diamètre moyen 68 nm	[9,1 ; 13,9]	[8,6 ; 9,6]	[77,2 ; 81,5]
Intervalle de confiance à 95% Particules de diamètre moyen 1102 nm	[12,5 ; 14,6]	[13,6 ; 15,1]	[70,4 ; 73,8]

Tableau 6 : Pourcentages atomiques moyens obtenus avec la combinaison "MET/Gauss/Cliff-Lorimer" pour la quantification des éléments Ca, S et O de 5 petites et de 5 grosses particules de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

En conclusion, la méthode de quantification dite "Cliff-Lorimer" n'est pas adaptée à l'analyse élémentaire des particules atmosphériques, considérant leur taille qui peut varier de quelques dizaines à quelques milliers de nanomètres, paramètre par ailleurs impossible à renseigner pour chaque particule individuellement, dans le cadre d'une analyse quantitative automatisée de plusieurs centaines à plusieurs milliers de particules par échantillon.

Les deux autres méthodes de quantification, PB-ZAF et Phi Rho Z, aboutissent à des résultats similaires pour les différents composés modèles étudiés (Figure 33), sauf pour le chlorure de sodium, pour lequel la quantification la plus juste est obtenue par la combinaison "MET/Gauss/Phi Rho Z", c'est-à-dire une quantification élémentaire employant la méthode Phi Rho Z, après extraction du fond continu par la méthode "MET" et une modélisation

gaussienne des raies d'émission. Considérant la présence *a priori* récurrente d'aérosols d'origine marine plus ou moins âgés au sein de nos échantillons collectés en zone urbano-industrielle côtière, c'est cette dernière combinaison qui sera privilégiée dans la suite de ces travaux de thèse. Nous nous sommes donc plus particulièrement intéressés aux résultats obtenus par la combinaison méthodologique "MET/Gauss/Phi Rho Z" pour les 5 composés modèles analysés (Figure 34).

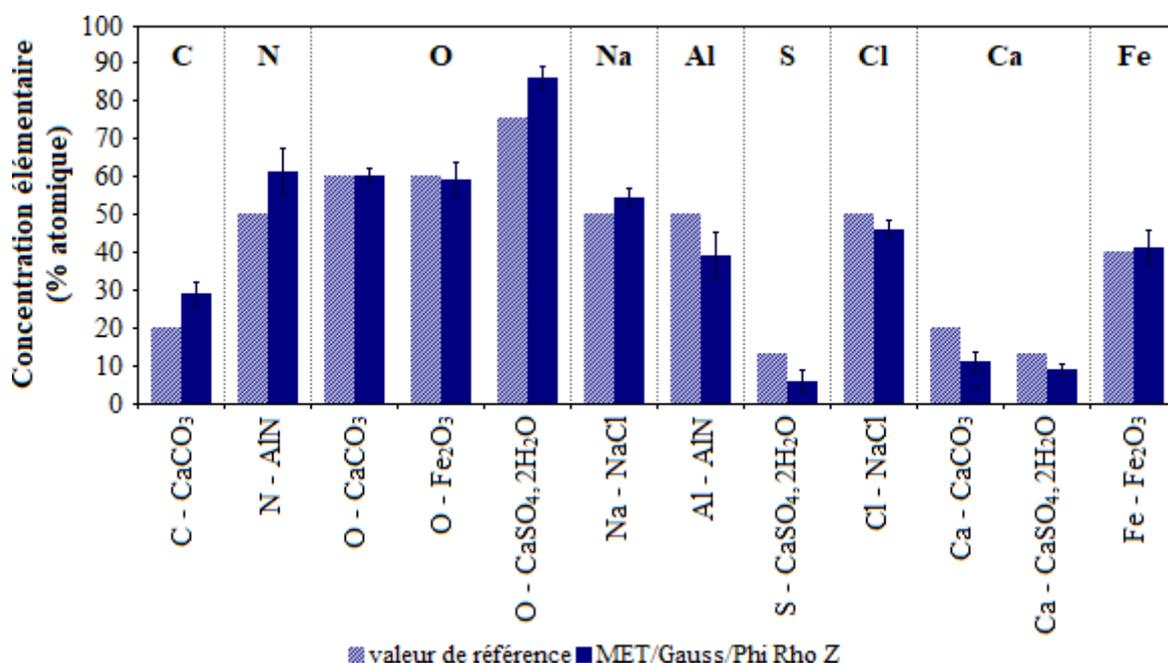


Figure 34 : Quantification élémentaire (% atomique) utilisant la combinaison "MEB/Gauss/Phi Rho Z" pour les 5 composés modèles étudiés (barres d'erreur à ± 2 écarts-type)

Les écarts relativement importants constatés dans la quantification élémentaire de C et Ca dans CaCO₃ sont probablement liés à un problème d'interférences avec le film en polymère de type Formvar® sur lequel les particules sont déposées. En effet, les détecteurs X vont enregistrer simultanément les raies d'émission de ce composé et les photons X éventuellement émis par les atomes de C et O constituant le film Formvar® qui recouvre la grille MET. Les simulations de trajectoire des électrons dans une particule sphérique de CaCO₃ déposée sur un film Formvar® de 50 nm (Figure 35) confortent cette hypothèse. Une fraction non négligeable des électrons qui pénètrent dans la particule (trajectoires vertes) en sort (trajectoires bleues) et excite le film (trajectoires rouges). Ce film, qui est composé de 71,4 at.% de C et 29,6 at.% de O, apportera donc une contribution non négligeable au spectre d'émission X résultant.

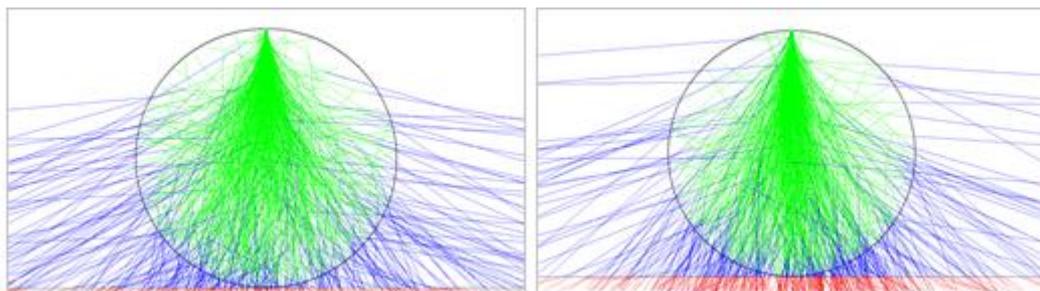


Figure 35 : Simulation de la trajectoire de 500 électrons au sein d'une particule de CaCO_3 déposée sur film de polymère de type Formvar[®] de 50 nm d'épaisseur. Calcul réalisé avec le logiciel CASINO[®] pour une tension d'observation de 15 kV, un courant de sonde de 300 pA et une distance de travail de 10 mm (diamètre de la particule de gauche : 1500 nm, de celle de droite : 750 nm)

Cette interférence analytique du carbone et de l'oxygène sera d'autant plus prononcée que la taille des particules analysées est faible (Tableau 5). Ainsi, le pourcentage atomique élevé pour O dans CaSO_4 , $2\text{H}_2\text{O}$ et dans Fe_2O_3 peut également être expliqué par l'effet du support, plutôt que par la méthode de quantification en elle-même.

Concernant les composés ne contenant pas de carbone ou d'oxygène, l'analyse élémentaire des particules de NaCl par la combinaison "MET/Gauss/Phi Rho Z" est relativement satisfaisante (Figure 34). D'une manière générale, la quantification élémentaire des composés constitués exclusivement d'éléments chimiques dont le numéro atomique est supérieur ou égal à celui du sodium ($Z = 11$) ne présente généralement pas de difficultés, car les phénomènes d'absorption des rayons X de moyenne énergie (> 1 keV) sont généralement bien pris en compte dans les routines de quantification. En revanche, les résultats obtenus lors de l'analyse élémentaire du nitrure d'aluminium (AlN) sont peu satisfaisants, bien qu'il n'y ait pas non plus d'interférence avec le substrat de collecte des particules dans ce cas, notamment pour Al ($Z = 13$). La surestimation de N est d'autant plus surprenante que la fenêtre des spectromètres EDX employés a plutôt tendance à absorber les photons X de faible énergie, tels que ceux générés par les atomes d'azote. On devrait donc avoir, en toute logique, des résultats inverses à ceux obtenus. Il s'agit *a priori* d'un problème couramment rencontré lors de l'utilisation des logiciels d'analyse X du commerce dans la quantification de l'azote par spectrométrie d'émission X [Ault and Axson, 2016 ; Fraund *et al.*, 2017]. Une piste envisagée serait d'utiliser la méthode de Monte Carlo qui devrait aboutir à une quantification plus juste. Néanmoins, le traitement spectral par cette méthode est chronophage et ne vaut la peine d'être entrepris que si l'étude envisagée nécessite une quantification élémentaire extrêmement juste et précise. Dans notre cas, il s'agit de rendre compte d'une évolution de la **nature** des particules présentes dans une

zone industrielle côtière, lors de leur vieillissement dans l'atmosphère. Nous nous intéresserons donc à des modifications **relatives** de la composition chimique des particules, basée avant tout sur la présence ou l'absence de tel ou tel élément au sein de celles-ci. Que la composition obtenue ici par spectrométrie d'émission X en mode automatisé surestime ou sous-estime l'abondance de certains éléments n'aura que peu d'influence sur les conclusions pouvant être tirées des résultats obtenus, dans la mesure où le léger biais analytique sera toujours le même, dans des conditions analytiques identiques et ce quel que soit l'échantillon, collecté sur le site source ou sur l'un des sites "récepteurs".

Un moyen de réduire encore l'influence de ce biais analytique est d'analyser le nombre le plus élevé possible de particules par échantillon et de traiter statistiquement les résultats obtenus, d'où l'approche présentée dans le paragraphe suivant.

Seule la détermination d'un indice d'état de mélange (voir Chapitre 4) fera appel aux concentrations massiques élémentaires au sein des particules individuelles d'aérosol. Il s'agit là de calculs semi-quantitatifs concernant les éléments les plus abondants au sein du matériau particulaire et excluant l'oxygène, élément ubiquiste et dans une certaine mesure le carbone pour peu que son abondance soit inférieure à 50% en masse (Chapitre 4). En revanche, la détection de l'azote fera l'objet d'un développement analytique particulier (Chapitre 3), faisant appel à la cryo-microscopie. Ce faisant, nous limiterons au maximum les problèmes évoqués plus haut concernant la quantification de l'azote au sein des particules.

II.4. Classification statistique des particules analysées en cryo-MEB-EDX

Le traitement statistique des résultats de l'analyse chimique élémentaire par MEB-EDX est réalisé par classification hiérarchique ascendante (ou clustering) basée sur l'algorithme dit "des k-means". Le partitionnement en k-moyennes (ou "k-means") est une méthode de partitionnement de données qui permet, étant donné des points et un entier k , de diviser les points en k groupes. Pour ce faire, on considère la distance d'un point à la moyenne des points de son groupe et on cherche à minimiser la fonction correspondant à la somme des carrés de ces distances. Ainsi, cette méthode permet de construire des arbres des correspondances (Figure 36) avec les résultats d'analyse des particules et d'identifier les groupes ayant le plus de similarités, encore appelés "clusters".

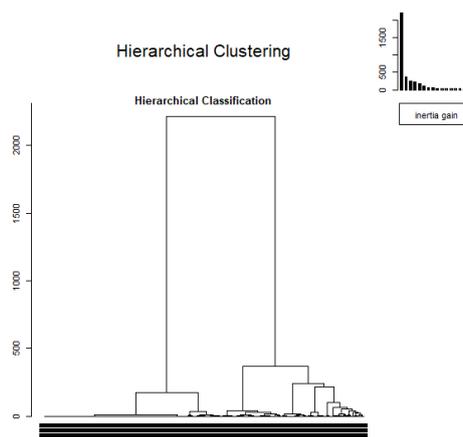


Figure 36 : Exemple d'arbre des correspondances des compositions élémentaires de particules, obtenu par Classification Hiérarchique Ascendance sur Composantes Principales

Au préalable, les résultats de l'analyse par MEB-EDX sont vérifiés afin d'éliminer les artefacts analytiques et de s'assurer que le logiciel a bien identifié tous les pics d'émission présents sur les spectres EDX. Il est également important de vérifier que le logiciel a bien identifié le bon élément chimique. En effet, certains éléments ont des raies énergétiques proches et lorsqu'ils représentent une espèce mineure au sein des particules, leurs signaux ne sont pas toujours suffisamment importants pour être correctement identifiés par le logiciel. C'est le cas par exemple pour le soufre et le plomb ou encore le zinc et le sodium.

Dans un second temps, un traitement automatisé avec Excel est appliqué sur les résultats d'analyse élémentaire des particules afin de garder les éléments chimiques que l'on considère comme détectables, considérant la variabilité du fond continu. Des seuils de détection en nombre de coups par seconde enregistrés par les détecteurs sont donc affectés à chacun des éléments chimiques. Pour ce faire, l'ensemble du jeu de données est parcouru afin de déterminer le nombre minimal de coups permettant l'identification puis la quantification de chaque élément chimique, sur l'ensemble de la population.

La méthode adoptée est la suivante :

- un élément est considéré comme détectable si l'intensité du signal (en nombre de coups par seconde) à une valeur d'énergie donnée (en keV) est supérieur ou égal à trois fois l'intensité du bruit de fond environnant sur le spectre
- compte-tenu de la difficulté d'analyse de ces deux éléments, l'**azote** et le **soufre** sont considérés comme détectables si l'intensité de la raie d'émission X est simplement supérieure ou égale à deux fois l'intensité du bruit de fond environnant sur le spectre
- le **sodium** est traité de la même manière que l'azote et le soufre, mais pour une raison différente. En effet, les particules ont été analysées sur des grilles TEM avec une structure

Matériels et méthodes

de barreaux de cuivre d'une vingtaine de microns d'épaisseur. Or, la raie la plus énergétique du cuivre (raie L à 0,932 keV) a presque la même énergie que la raie K du sodium à 1,040 keV, ce qui peut entraîner une sous-estimation très forte, voire une absence de quantification du sodium.

Une fois cette étape d'identification et de quantification (pourcentages massiques) des éléments réalisée, une normalisation à 100% des résultats est faite, excluant l'oxygène et dans une certaine mesure le carbone (voir ci-après).

Le clustering n'est pas réalisé de manière automatisée sur l'ensemble de la population de particules. En effet, le principe de cette méthode statistique est d'identifier les clusters en les regroupant selon leurs critères de ressemblance. Cela se fait grâce à l'identification des éléments majoritairement présents dans les particules, qui seront donc structurants au sein des clusters. Outre l'oxygène, exclu du calcul en raison de son caractère ubiquiste (élément omniprésent dans le substrat de collection, mais également dans la matière organique, les oxydes métalliques et un certain nombre d'ions comme les nitrates et les sulfates), il convient également de traiter séparément les particules carbonées et les particules inorganiques. En effet, si on réalise le clustering en prenant en compte l'abondance du carbone, quelle que soit sa valeur, son omniprésence dans le film Formvar[®] conduirait à identifier toutes les particules comme étant, au moins en partie, constituées de matière organique. Cela n'aurait aucun sens sur le plan environnemental.

Les particules carbonées sont donc séparées des autres. Sont alors considérées comme contenant une quantité significative de carbone les particules en contenant au moins 50% en masse. Puis, au sein de ces particules, sont distinguées les particules constituant le groupe des particules carbonées organiques ou POM (Particulate Organic Matter) dont le pourcentage massique de carbone est compris entre 50 et 80% et les suies qui contiennent au moins 80% en masse de carbone. Il convient de remarquer que la matière organique particulaire pouvant être plus ou moins jeune ou hydratée, il est tout à fait possible que certaines particules de POM aient un pourcentage de carbone inférieur à 50% mais dans ce cas, bien évidemment, la somme des teneurs en carbone et oxygène de ces particules serait égale à 100%, ce qui permet de les identifier aisément.

L'examen de la composition chimique élémentaire des POM et des suies permet d'estimer enfin s'il est utile de procéder plus avant à une analyse statistique sur ces deux classes de particules. Selon les échantillons recueillis, nous verrons que si les éléments chimiques autres que carbone et oxygène sont présents sur peu de particules de ces deux groupes, POM et suies, cela n'est

pas nécessaire. Dans le cas contraire, cela apportera de précieuses informations sur l'état de mélange interne des particules carbonées.

Concernant l'analyse par Classification Hiérarchique Ascendante sur Composantes Principales, trois choses sont à prendre en compte au préalable :

- 1) il convient d'identifier les éléments rencontrés rarement au sein des particules. S'ils sont présents dans moins de 1% des particules, ils seront exclus de l'analyse. En faisant cela, nous perdons un peu d'information, mais cela permet d'avoir des résultats de clustering plus robustes car les liens de similarités ne seront pas "biaisés" par ces éléments dont la présence occasionnelle peut conduire à des regroupements statistiques factices.
- 2) comme pour les aérosols carbonés, l'oxygène, toujours en raison de son ubiquité, ne sera pas pris en compte dans l'analyse statistique
- 3) en raison notamment de sa présence dans le substrat de collection, le carbone ne sera pas non plus pris en compte dans l'analyse statistique de la composition élémentaire des aérosols inorganiques

Ce traitement préalable du jeu de données réalisé, les résultats d'analyse X sont normalisés à 100% avec les concentrations des éléments identifiés majoritairement au sein des particules. L'analyse par Classification Hiérarchique Ascendante sur Composantes Principales est ensuite réalisée à l'aide du programme "FactomineR[®]", présent dans le logiciel libre de statistique "R".

Les clusters sont identifiés grâce aux éléments chimiques « structurants », c'est-à-dire arbitrairement ceux dont la concentration moyenne dans les particules du cluster considéré est supérieure à la concentration moyenne pour la totalité des particules analysées dans l'échantillon, plus deux fois l'écart-type de la distribution des concentrations dans le cluster considéré. Par exemple, le cluster considéré comme contenant des particules de nitrate de sodium est identifié comme tel lorsque les particules contiennent en moyenne au moins 3% en masse de sodium et 9% en masse d'azote (Tableau 7). Les clusters sont classés en 7 catégories principales : substrat, carbonées, métalliques, aluminosilicates, marines, inorganiques primaires et inorganiques secondaires. Les catégories sont ensuite subdivisées en fonction de l'état de mélange externe (un seul composé) ou interne (mélange binaire ou ternaire de composés).

Types de particules	Critères
<i>Substrat</i>	C < 30%
<i>Carbonée</i>	C > 80% : suie 50% < C < 80% : carbonée ; si O > C : carbonée âgée si Fe > 5% : mixte carbonée/oxyde de fer si Mn > 5% : mixte carbonée/oxyde de manganèse si N > 4% : mixte carbonée/nitrate d'ammonium si Cl > 5% : mixte carbonée/chlorures si K > 9% : mixte carbonée/inorganique primaire
<i>Métallique</i>	Fe ou Mn ou Zn > 5% : oxyde métallique si 30% < C < 50% : mixte métallique/carbonée si Fe et Zn > 5% : mixte oxyde de fer/oxyde de zinc si Fe et Mn > 5% : mixte oxyde de fer/oxyde de manganèse
<i>Aluminosilicate</i>	(Al + Si) > 5% si 30% < C < 50% : mixte aluminosilicate/carbonée si Ca > 10% : aluminosilicate riche en calcium si Ca > 11% : mixte aluminosilicate/calcite si Fe > 10% : mixte alumine/oxyde de fer
<i>Marine</i>	Na > 5% et Cl > 5% : chlorure de sodium Na > 3% et N > 9% : nitrate de sodium Na > 3% et S > 3% : sulfate de sodium N > 6% et Ca > 4% : nitrate de calcium si 30% < C < 50% : mixte marine/carbonée Restant : mixte marine
<i>Inorganique primaire</i>	Ca > 8% : calcite Ca > 5% et S > 5% : gypse si 30% < C < 50% : mixte gypse/carbonée si Na > 2% et Cl > 3% : gypse/marine K > 13% et S > 5% : sulfate de potassium F > 10% et Ca > 5% : fluorure de calcium
<i>Inorganique secondaire</i>	N > 9% : nitrate d'ammonium ; si 30% < C < 50% : mixte nitrate d'ammonium/carbonée S > 5% : sulfate ; si 30% < C < 50% : mixte sulfate/carbonée S > 4% et N > 6% : sulfate d'ammonium S > 5% et Mg > 3% : sulfate de magnésium

Tableau 7 : Critères de sélection des particules basés sur les pourcentages massiques élémentaires au sein des particules. Les entrées sont appliquées dans l'ordre (de la première à la dernière ligne)

III. Analyses globales de particules

Comme décrit dans le chapitre précédent, la méthode de calcul de l'indice d'état de mélange développée par [Riemer & West \[2013\]](#) nécessite à la fois une analyse individuelle des particules et une analyse globale de la matrice particulaire qui les constitue. À ces fins, les échantillons destinés à l'analyse globale sont collectés, sur un site donné, par impaction en cascade, sur des membranes en polycarbonate de type Nucléopore™, en parallèle aux prélèvements réalisés sur grilles MET, pour l'analyse individuelle. Après traitement, une moitié de la membrane sera analysée par chromatographie ionique afin d'obtenir la composition en ions hydrosolubles et la seconde moitié par spectrométrie d'émission atomique pour aboutir aux compositions massiques en métaux de l'échantillon. Cette méthodologie est détaillée par ailleurs [[Marris, 2012](#)].

III.1. Analyse par chromatographie ionique

Cette technique nécessite au préalable de solubiliser en solution aqueuse les ions présents sur la membrane. Habituellement les ions dosés sont : F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} .

La chromatographie ionique permet la séparation et l'analyse des espèces ioniques présentes dans des mélanges complexes en solution. Les composés sont répartis entre une phase stationnaire et une phase mobile et c'est par échange d'ions entre ces deux phases que la séparation s'effectue. Les anions sont analysés séparément des cations. Après élution, les ions sont le plus généralement détectés par conductimétrie.

Afin de pouvoir être analysés, les ions présents sur le filtre sont solubilisés en solution aqueuse. Pour ce faire, une moitié du filtre est placée dans 10 mL d'eau ultrapure puis mis dans un bain à ultrasons à 60°C pendant 1h. La solution est ensuite filtrée avec un filtre de porosité 0,2 µm (IC Millex™), puis placée dans un récipient préalablement lavé, appelé "vial", adapté au passeur automatique d'échantillons. Les vials utilisés sont équipés d'une capsule.

Les cations puis les anions sont analysés en parallèle (mode dual) à l'aide d'un chromatographe ionique ICS-5000⁺ de la marque Thermo Scientific™. Ce système est équipé d'une colonne cationique (référence AS 15 - 2x250 mm) et d'une colonne anionique (référence CS 12A -

Matériels et méthodes

2x250 mm) associée chacune à un supprimeur à régénération électrolytique et à un détecteur conductimétrique. L'éluant utilisé est l'acide méthane-sulfonique (MSAH) de concentration 20 mM pour l'analyse des cations et l'hydroxyde de potassium (KOH) à 38 mM pour l'analyse des anions.

Afin d'obtenir une bonne sensibilité, une cartouche de pré-concentration est insérée dans chacune des boucles d'échantillonnage (anions et cations) du système chromatographique.

Pour chacun des ions d'intérêt, des séries de blancs de terrain (membranes vierges placées dans les impacteurs) ont été analysées afin de déterminer leurs limites de détection. Ces blancs correspondent aux plus faibles concentrations de l'analyte pouvant être mesurées (Tableau 8 et Tableau 9), considérant la contamination qui peut être apportée tout au long des manipulations, allant de l'échantillonnage à l'analyse. Les limites de détection sont obtenues en multipliant par trois l'écart-type des valeurs obtenues sur les blancs pour chaque ion.

Ions analysés	<i>Blancs série 1</i>			<i>Blancs série 2</i>			LD (µg/L)
	0,1-1 µm	1-10 µm	> 10 µm	0,1-1 µm	1-10 µm	> 10 µm	
Na ⁺	1,9	0,3	2,3	0,6	0,48	0,23	2,6
NH ₄ ⁺	0,3	0,3	0,3	0,63	1,29	0,88	1,2
K ⁺	1,4	1,6	1,7	0,13	0,22	0,07	2,3
Mg ²⁺	0,1	0,1	0,1	2,81	0,02	0,04	3,4
Ca ²⁺	2,1	4,1	1,7	0,8	1,44	5,17	5,1

Tableau 8 : Concentration des blancs de terrain (µg/L) par classe granulométrique d'impaction et limite de détection, calculée sur 6 valeurs, pour l'analyse des cations analysés par chromatographie ionique

Ions analysés	<i>Blancs série 1</i>			<i>Blancs série 2</i>			<i>Blancs série 3</i>			LD (µg/L)
	0,1-1 µm	1-10 µm	> 10 µm	0,1-1 µm	1-10 µm	> 10 µm	0,1-1 µm	1-10 µm	> 10 µm	
F ⁻	1,5	2,2	4,2	0,68	0,88	0,89	3,6	3,2	3,2	3,6
Cl ⁻	1,5	1,7	7,4	0,34	0,49	1,13	2,3	2,0	2,0	2,1
SO ₄ ²⁻	0,6	0,8	8,2	0,0	0,08	0,3	0,0	0,0	0,5	1,0
NO ₃ ⁻	2,2	2,2	10,1	0,36	0,3	0,78	0,3	0,3	0,9	2,4
PO ₄ ⁻	1,3	0,0	6,5	0,0	0,22	0,04	0,0	0,0	0,0	1,4

Tableau 9 : Concentration des blancs de terrain (µg/L) par classe granulométrique d'impaction et limite de détection, calculée sur 9 valeurs, pour l'analyse des anions analysés par chromatographie ionique

III.2. Analyse des éléments inorganiques totaux

L'analyse par spectrométrie d'émission atomique (AES) par plasma à couplage inductif (ICP-OES) permet de mesurer les teneurs en éléments métalliques, y compris les métaux-traces. Généralement, les espèces de concentrations supérieures à la dizaine de microgrammes par litre sont analysées par ICP à détection optique (ICP-OES : par exemple Al, Fe, Mn, Ni, V et Zn) et les espèces présentes en teneurs plus faibles sont analysées par ICP couplée à un spectromètre de masse (ICP-MS - par exemple Cd, Pb ou Sn).

Pour l'analyse par ICP-OES, la seule pratiquée ici, l'échantillon, sous forme liquide, est tout d'abord nébulisé avant d'être ionisé par plasma d'argon à 6000 K. Les intensités lumineuses résultantes alors émises dans le visible ou l'ultraviolet sont mesurées par un Détecteur à Injection de Charge (CID).

III.2.a. Minéralisation des particules

Afin d'obtenir une solution aqueuse ayant les caractéristiques nécessaires à l'analyse par ICP-OES, la minéralisation des aérosols atmosphériques est effectuée par voie humide par un mélange d'acides [Yang *et al.*, 2002 ; Pekney and Davidson, 2005].

Le demi-filtre en polycarbonate (NucleporeTM), sur lequel les particules ont été collectées, est placé dans un matras en PTFE contenant 12 mL de mélange réactionnel composé de 0,5 mL H₂O₂, de 8 mL HNO₃, de 2,5 mL HCl et de 1 mL HF. Les solutions sont minéralisées à l'aide d'un digesteur micro-ondes en système fermé (Mars 5 de la marque CEM-μ Waves). Le Tableau 10 décrit reprend le programme thermique utilisé.

Etape	Puissance	Rampe	Pression de contrôle	Température de contrôle	Palier
1	1200 W	15 min	5,52.10 ⁶ Pa	170°C	2 min 30
2	1200 W	3 min	5,52.10 ⁶ Pa	185°C	25 min

Tableau 10 : Programme thermique en deux étapes utilisé avec le digesteur micro-ondes

Après minéralisation, les solutions sont transvasées dans des flacons en Téflon PFA de 20 mL et évaporées jusqu'à la goutte à l'aide d'un système de chauffage, en salle à empoussièremment contrôlé (dite "salle blanche"), classe ISO 6. Elles sont ensuite reprises dans 10 mL d'eau

ultrapure "Milli-Q". Les réactifs utilisés pour les minéralisations sont de qualité "Suprapur" ou équivalente.

III.2.b. Validation de la méthodologie d'analyse

Afin de valider la méthode de préparation des échantillons, des tests ont au préalable été réalisés à partir d'un matériel certifié de référence (NIES CRM n°28 "Urban Aerosols") développé par le National Institute for Environmental Studies (NIES - Japon).

Neuf éléments ont ainsi été dosés : Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ti et Zn. Les taux de recouvrement entre les valeurs mesurées (histogrammes et barres d'erreur noirs) et les valeurs de référence (en rouge) sont présentés sur la Figure 37. Ils représentent le rapport entre les concentrations élémentaires que nous avons déterminées et les valeurs certifiées. Hormis pour le potassium, dont le taux de recouvrement moyen est tout juste acceptable ($\approx 90\%$), les taux de recouvrement obtenus sont satisfaisants puisque compris, en valeur moyenne sur 9 échantillons entre 90,3% pour le potassium et 103,4% pour le zinc. La méthodologie de traitement des échantillons par digestion acide est donc validée.

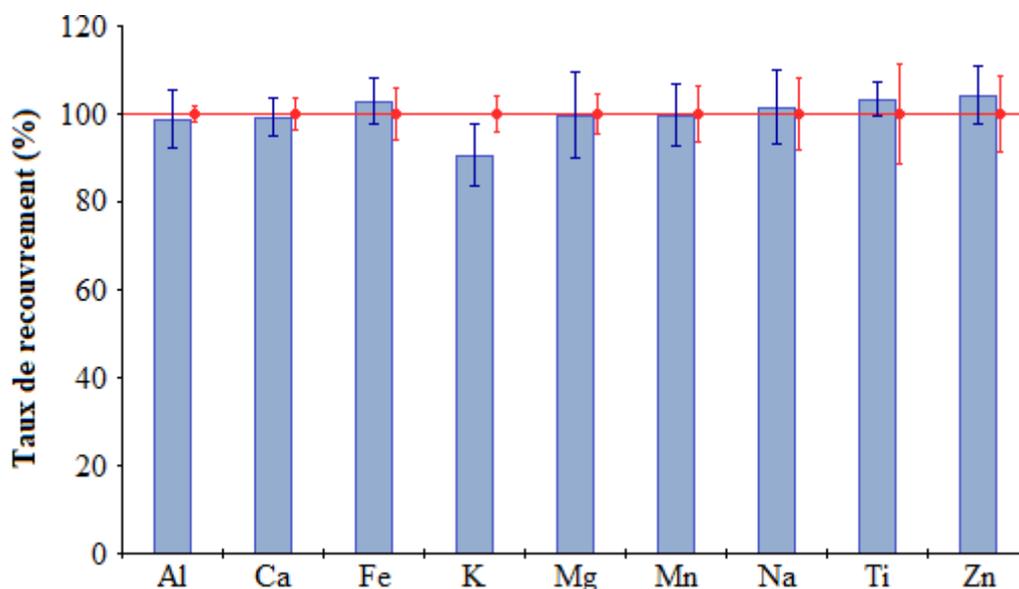


Figure 37 : Taux de recouvrement obtenus pour l'échantillon certifié NIES CRM n°28 "Urban Aerosols" analysé par ICP-OES, après minéralisation selon notre protocole. Les barres d'erreur correspondent à ± 1 écart-type

IV. Caractérisations *in situ*

Outre les analyses réalisées en laboratoire, des mesures sur site peuvent être effectuées durant la durée des prélèvements afin d'obtenir des informations sur la distribution granulométrique des particules au sein des panaches. Deux techniques ont été sélectionnées dans le cadre de cette étude.

IV.1. Le compteur optique de particules (OPC)

Cet appareil permet de mesurer en temps réel la concentration en particules (nombre de particules présentes par unité de volume), ainsi que la distribution granulométrique de celles-ci. Selon les modèles de compteur disponibles sur le marché, la gamme de valeurs variera légèrement mais, en général, ce type d'instrument utilise des canaux de mesure allant de quelques nanomètres à la dizaine de microns. Son fonctionnement est basé sur la diffusion de la lumière par les particules (Figure 38).

Les compteurs optiques de particules sont généralement composés des éléments suivants :

- un capteur optique constitué d'une optique collectrice et d'un détecteur
- un système pneumatique volumétrique dans lequel est délivré un jet d'air focalisé dans le volume sensible du capteur
- un système électronique de traitement du signal et de comptage

Le rayonnement lumineux (faisceau laser) entrant dans le capteur optique est focalisé sur le volume de mesure au travers duquel les particules en suspension passent une par une. Chaque particule va interagir avec le rayonnement lumineux et le détecteur du capteur optique va alors mesurer la quantité de lumière diffractée ou absorbée à l'aide d'un miroir placé à 90°. C'est grâce à l'amplitude des signaux mesurés que la distribution en taille est ensuite obtenue [Heim *et al.*, 2008].

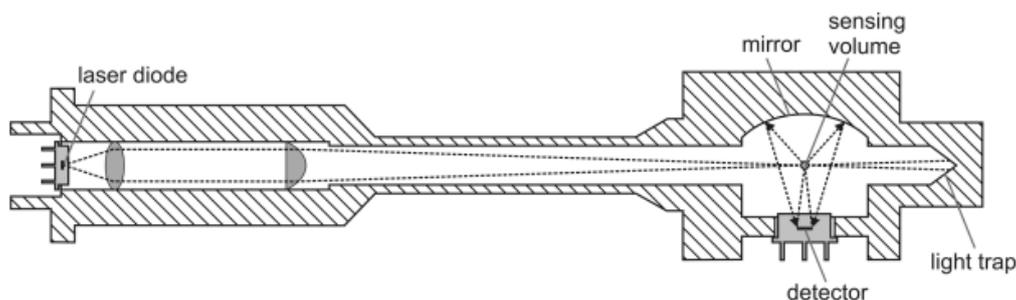


Figure 38 : Principe de fonctionnement d'un compteur optique de particules (source : <http://www.wmo-gaw-wcc-aerosol-physics.org/files/opc-grimm-model--1.108-and-1.109.pdf>)

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

Le SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) permet quant à lui de classer les particules selon leur diamètre de mobilité électrique équivalente.

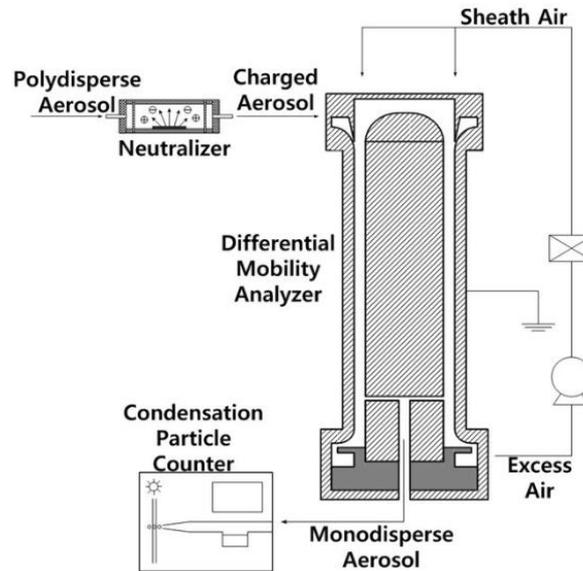


Figure 39 : Schéma d'un analyseur SMPS [Kim et al., 2009]

Il est constitué de deux éléments :

- un analyseur de mobilité différentielle : les particules traversent un impacteur permettant ainsi d'éliminer au préalable les particules les plus grosses. Puis les particules, auxquelles l'appareil impose une distribution de charge prédéfinie, passent entre deux électrodes cylindriques qui permettent de dévier les particules chargées, de mobilité électrique connue, qui sont collectées en sortie du dispositif. En modifiant la tension appliquée aux électrodes, on obtient ainsi une distribution en taille de particules
- un compteur de noyaux de condensation qui complète le premier dispositif afin de compter les particules en suspension présentes. Elles sont pour cela recouvertes d'une fine couche de butanol après être passées au travers d'une chambre à l'intérieur de laquelle le butanol est maintenu à une pression très légèrement supérieure à la pression de vapeur saturante. Le butanol va ainsi pouvoir croître sur les noyaux de condensation présents jusqu'à l'obtention de particules dont la taille est comprise entre 1 et 15 μm . Ces dernières sont ensuite comptées à l'aide d'un capteur optique fonctionnant sur le même principe que celui du compteur optique de particule décrit précédemment.

V. Méthodologie de calcul de l'indice d'état de mélange

Le calcul de l'indice d'état de mélange est réalisé en suivant la méthode par [Riemer & West \[2013\]](#). Ce calcul nécessite à la fois de réaliser une analyse élémentaire individuelle des particules d'aérosols (par MEB-EDX en mode cryogénique automatique) et une analyse élémentaire globale de l'ensemble du matériau particulaire collecté lors d'un échantillonnage. Considérant nos contraintes analytiques et notamment la nécessité, pour un élément donné, d'être à la fois quantifiable en analyse individuelle et en analyse globale, nous avons basé notre calcul de l'indice d'état de mélange sur les dix éléments suivants :

- Aluminium
- Azote
- Calcium
- Fer
- Magnésium
- Manganèse
- Potassium
- Sodium
- Soufre
- Zinc

V.1. Calcul de l'indice de diversité intraparticulaire D_a

L'indice de diversité intraparticulaire D_a est calculé grâce aux données d'analyse individuelle de particules. Au préalable, il est nécessaire de calculer la masse de chacune des particules i à partir de son volume v_i et de sa masse volumique ρ_i . Pour cela, le volume de chaque particule est calculé à partir du diamètre équivalent déduit de sa projection 2D obtenue par MEB-EDX, en considérant les particules comme sphériques. Puis, la masse volumique ρ_i de chacune des particules est calculée à partir des A éléments chimiques constituant sa composition élémentaire (hormis l'oxygène) comme suit :

$$\rho_i = \sum_{a=1}^A \%massique_a \cdot \rho_a$$

(Équation 9)

Matériels et méthodes

où $\%massique_a$ est le pourcentage massique, normalisé sans oxygène, de l'élément a au sein de la particule i et ρ_a est la masse volumique moléculaire associée à l'élément a en g/cm^3 (Tableau 11).

Il est à noter que, compte-tenu de son abondance dans les aérosols, le carbone sera pris en compte dans le calcul de la masse des particules individuelles, à l'inverse de l'oxygène qui est en réalité pris en compte indirectement à travers la nature des composés sélectionnés ci-dessous. En revanche, l'élément carbone n'étant pas mesuré dans la matière particulaire globale, en raison de la nature des supports d'échantillonnage employés, il ne sera pas pris en compte dans le calcul final de l'indice d'état de mélange.

Ainsi, pour chaque élément chimique a présent au sein des particules, nous avons sélectionné les composés les plus abondants dans l'atmosphère contenant cet élément, afin d'estimer une masse volumique moyenne associée à cet élément chimique. Par exemple, pour l'azote, nous avons décidé que le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 est l'espèce atmosphérique qui contient la quasi-totalité de l'azote au sein des aérosols et une densité de $1,73 g/cm^3$ a ainsi été affectée à cet élément (Tableau 11). Pour les éléments chimiques associés à plusieurs composés majeurs dans l'atmosphère, la densité associée à ces éléments est obtenue en faisant une moyenne de la densité de chacun de ces composés. Par exemple, pour le sodium, il existe trois formes moléculaires majoritaires dans lesquelles on peut le retrouver dans l'atmosphère : le nitrate de sodium $NaNO_3$, le chlorure de sodium $NaCl$ et le sulfate de sodium Na_2SO_4 . La masse volumique affectée au sodium a été calculée en faisant une moyenne des masses volumiques de ces trois espèces moléculaires, soit $2,36 g/cm^3$. Il en va de même pour tous les autres éléments chimiques associés à plusieurs formes moléculaires. Le Tableau 11 présente l'ensemble des masses volumiques moyennes ainsi calculées.

Elément	Composé représentatif	Masse volumique correspondante (g/cm ³)	Masse volumique moyenne (g/cm ³)
<i>Carbone</i>	Carbone suie	1,00	1,00
<i>Azote</i>	NH ₄ NO ₃	1,73	1,73
<i>Fluor</i>	NaF	2,56	2,56
<i>Sodium</i>	NaNO ₃	2,26	2,36
	NaCl	2,16	
	Na ₂ SO ₄	2,66	
<i>Magnésium</i>	MgSO ₄	2,66	2,81
	MgCO ₃	2,96	
<i>Aluminium</i>	Al ₂ O ₃	3,97	3,97
<i>Silicium</i>	SiO ₂	2,65	2,65
<i>Phosphore</i>	K ₃ PO ₄	2,56	2,56
<i>Soufre</i>	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,77	1,77
<i>Chlore</i>	NaCl	2,16	2,07
	KCl	1,98	
<i>Potassium</i>	K ₂ O	2,35	2,28
	KCl	1,98	
	KNO ₃	2,11	
	K ₂ SO ₄	2,66	
<i>Calcium</i>	CaCO ₃	2,71	2,52
	CaSO ₄ , 2H ₂ O	2,32	
<i>Titane</i>	TiO ₂	4,23	4,23
<i>Manganèse</i>	MnO ₂	5,03	5,03
<i>Fer</i>	Fe ₂ O ₃	5,24	5,205
	Fe ₃ O ₄	5,17	
<i>Zinc</i>	ZnO	5,61	5,61
<i>Etain</i>	SnO ₂	6,95	6,95
<i>Baryum</i>	BaO	5,72	5,72
<i>Zirconium</i>	ZrO ₂	5,68	5,68
<i>Platine</i>	PtO ₂	10,2	10,2
<i>Plomb</i>	PbO	9,53	6,78
	PbSO ₄	6,29	
	Pb(NO ₃) ₂	4,53	

Tableau 11 : Masses volumiques utilisées dans le calcul de la masse des particules

La masse μ_i de chaque particule est par la suite calculée selon :

$$\mu_i = \rho_i \cdot V_i$$

(Équation 10)

Matériels et méthodes

où ρ_i est la masse volumique de chaque particule exprimée en pg/m^3 et v_i est le volume de la particule i en μm^3

Les masses de chacune des particules sont alors sommées afin de calculer la fraction massique individuelle p_i que représente chacune de ces particules i dans la population de l'ensemble des particules analysées par MEB-EDX :

$$p_i = \frac{\mu_i}{\mu_{\text{totale}}}$$

(Équation 11)

où μ_i est la masse de chaque particule i en pg et μ_{totale} est la masse particulaire totale en pg

Par ailleurs, pour chacune des particules i de l'échantillon considéré, les pourcentages massiques p_i^a des 11 éléments a retenus dans le calcul final de l'indice d'état de mélange (voir ci-dessus) sont normalisés à 100%. On aboutit ainsi à une distribution H_i des A éléments (ici $A = 10$) correspondant à une mesure de la diversité de composition chimique à l'échelle particulaire individuelle, basée sur l'entropie de Shannon [Riemer and West, 2013] :

$$H_i = \sum_{a=1}^A -p_i^a \cdot \ln(p_i^a)$$

(Équation 12)

H_i ainsi défini permet alors de calculer l'entropie de Shannon moyenne pour la population de N particules :

$$H_\alpha = \sum_{i=1}^N p_i \cdot H_i$$

(Équation 13)

Ce qui permet de calculer la diversité intraparticulaire D_α comme suit :

$$D_\alpha = e^{H_\alpha}$$

(Équation 14)

V.2. Calcul de l'indice de diversité interparticulaire D_γ

L'indice de diversité interparticulaire D_γ est déduit des données d'analyses globales. Pour ce faire, les concentrations obtenues par ICP-OES et chromatographie ionique sont utilisées pour calculer les masses nettes des 11 éléments dosés dans chacun des échantillons. Pour un échantillon donné, la somme de ces masses élémentaires définira arbitrairement ici la **masse totale de l'échantillon**.

La fraction massique p^a de chaque élément a est alors calculée en faisant le rapport de sa masse sur la masse totale de l'échantillon, tel qu'elle vient d'être définie.

L'entropie de Shannon de la distribution des A éléments au sein de la population est ensuite calculée comme suit :

$$H_\gamma = \sum_{a=1}^A -p^a \cdot \ln(p^a)$$

(Équation 15)

Puis on calcule la diversité interparticulaire D_γ :

$$D_\gamma = e^{H_\gamma}$$

(Équation 16)

Dans de rares cas, la quantité de matière particulaire prélevée s'est cependant révélée insuffisante pour les méthodes d'analyses globales décrites précédemment. Une autre méthode de calcul a alors été employée à partir des résultats d'analyses MEB-EDX, afin d'obtenir la fraction massique p^a de chaque élément au sein de l'échantillon.

Pour cela, nous moyennons l'ensemble des spectres d'émission X obtenus sur les N particules analysées individuellement dans l'échantillon considéré et nous déduisons du spectre moyen obtenu le pourcentage massique moyen des A éléments considérés dans le calcul de l'indice d'état de mélange ($A = 11$).

Pour cela, la fraction massique de chaque élément a dans chaque particule i soit p_i^a est calculée de la manière suivante :

$$p_i^a = \left[\frac{\% \text{massique}_a}{\sum_1^{11} \% \text{massique}_a} \right] v_i$$

(Équation 17)

Matériels et méthodes

où $\sum_i^{II} \%massique_a$ est la somme des pourcentages massiques des A éléments considérés pour le calcul d'indice d'état de mélange et v_i est le volume de la particule i , ceci afin d'accorder à chaque particule une contribution à l'abondance totale d'un élément a proportionnelle à sa masse individuelle dans l'ensemble des particules analysées, donc, en première approximation, à son volume, calculé comme précédemment à partir de la projection 2D d'une sphère équivalente.

Les valeurs de p_i^a ainsi obtenues sont alors moyennées pour calculer la fraction massique élémentaire p^a . La suite du calcul de l'indice de diversité interparticulaire reste la même.

Enfin, on obtient l'indice d'état de mélange χ (Équation 18), pour un échantillon donné, par le calcul du rapport des diversités intra- et interparticulaires [Riemer and West, 2013] :

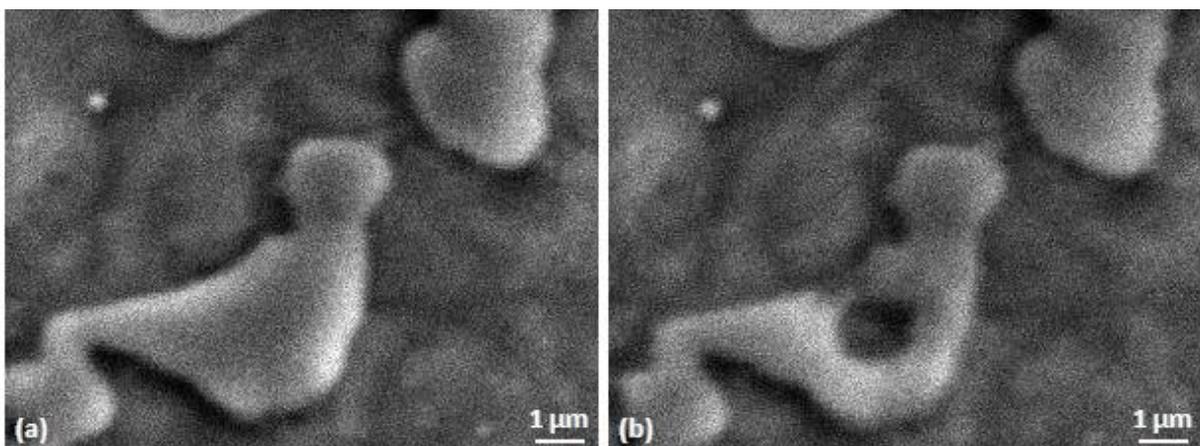
$$\chi = \frac{D_\alpha - 1}{D_\gamma - 1}$$

(Équation 18)

Chapitre 3

Développement d'une méthodologie d'analyse des aérosols inorganiques secondaires par cryo-microscopie

La formation d'aérosols secondaires organiques ou inorganiques, générés dans l'atmosphère à partir de gaz précurseurs, a un rôle déterminant dans la physico-chimie de l'atmosphère, ces aérosols contribuant de manière très importante aux panaches de pollution [Huang *et al.*, 2014]. L'étude de ces composés semi-volatils et notamment l'évolution de leur état de mélange dans l'atmosphère est donc essentielle à la compréhension des processus mis en jeu. Or, du fait de leur volatilité, ces composés sont extrêmement sensibles à l'énergie transmise par le faisceau électronique du MEB, ce qui produit une altération des particules pendant leur analyse, phénomène souvent appelé "beam damage". À titre d'exemple, la Figure 40 montre l'évolution d'une particule de sulfate d'ammonium, qui se retrouve percée après 10 secondes d'observation [Szalóki *et al.*, 2001].



*Figure 40 : Illustration de l'effet du "beam damage" sur une particule de nitrate d'ammonium. Les images ont été enregistrées en images SE (Secondary Electrons) à une température de chambre de 295 K. Le temps de mesure est de 10 s, avec une tension d'accélération de 10 kV et un courant de sonde de 0,5 nA [Szalóki *et al.*, 2001] : (a) image initiale ; (b) image après 10 s*

Nous avons nous-mêmes tenté d'analyser des particules de sulfate d'ammonium submicroniques qui ont présenté des signes de dégradation dès 5 secondes d'observation (Figure 41). Dans ces conditions, il est extrêmement difficile d'acquérir des images et des spectres avant que les particules ne soient trop altérées.

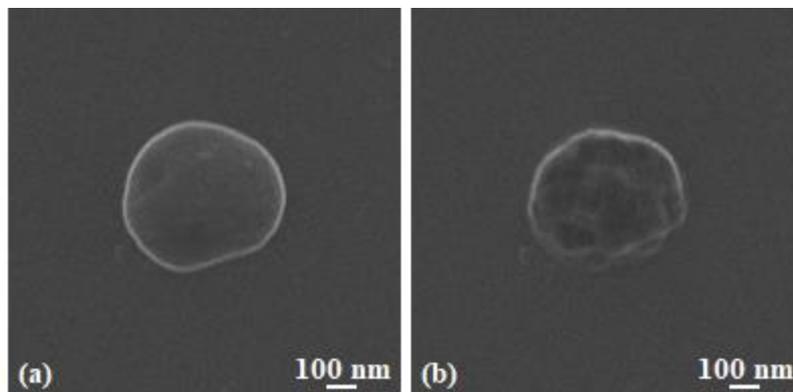


Figure 41 : Particule de sulfate d'ammonium (a) ayant subi le phénomène de "beam damage" après une durée d'observation de 5 s (b), avec une tension d'accélération de 15 kV et un courant de sonde de 350 pA

Dans cette partie, les phénomènes mis en jeu lors de cette dégradation de la matière sous le faisceau électronique seront tout d'abord décrits précisément afin d'identifier les paramètres permettant de la limiter. Une méthodologie sera ensuite proposée pour l'observation et l'analyse de particules atmosphériques semi-volatiles. Elle sera finalement validée lors d'analyses individuelles de particules en mode automatisé.

I. Le phénomène de dégradation sous le faisceau électronique

I.1. Mécanismes physico-chimiques à l'origine du "beam damage"

Le "beam damage" cause des dommages physiques et/ou chimiques aux échantillons en raison de phénomènes variés correspondant aux effets radiatifs du faisceau électronique [Egerton *et al.*, 2004]. Lors d'une analyse par microscopie électronique, chaque électron incident transfère de l'énergie à l'échantillon par interactions de Coulomb - correspondant aux forces d'interaction entre deux particules chargées électriquement - avec le noyau atomique et le nuage électronique. Ces interactions sont responsables de mécanismes de diffusion électronique élastique et inélastique qui peuvent provoquer des dommages à l'échantillon comme le montre la Figure 42.

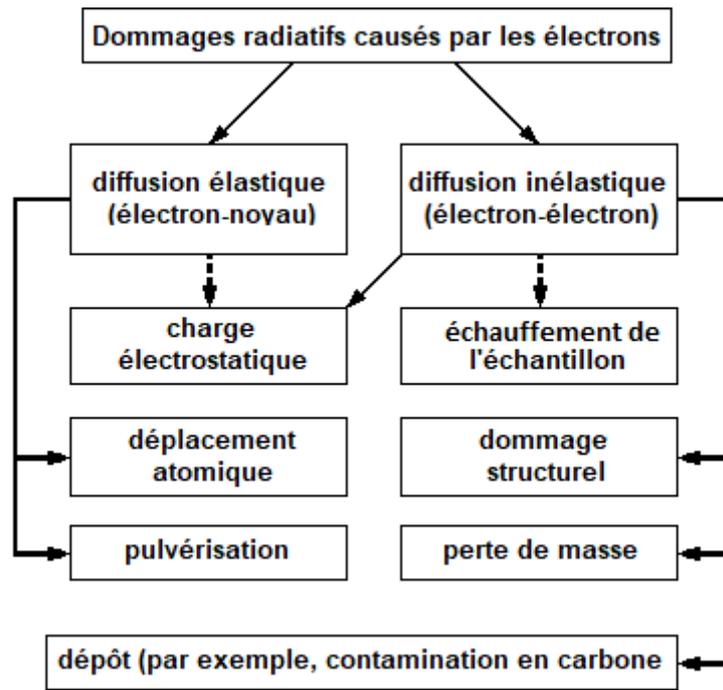


Figure 42 : Classification des dommages radiatifs en fonction du type de diffusion électronique et selon les effets produits dans l'échantillon [Egerton et al., 2004]

La diffusion élastique représente la déviation électrostatique des électrons primaires arrivant sur l'échantillon par le champ de Coulomb des atomes le constituant. Ceci engendre la diffraction des électrons primaires dont découle le contraste de phase des images TEM et le contraste en électrons rétrodiffusés (BSE) des images SEM. Mais cette diffusion élastique entraîne, comme la diffusion inélastique, une charge électrostatique qui peut causer une fragmentation et une dispersion rapides de l'échantillon. La diffusion élastique peut également donner lieu à des déplacements atomiques au sein d'échantillons cristallins, encore appelés "knock-on damages" [Egerton, 2013]. Dans le cas de solides inorganiques, ce phénomène peut se produire en simultané avec la radiolyse. Enfin, la diffusion inélastique peut encore engendrer la pulvérisation d'atomes responsables de pertes de masse.

La diffusion inélastique représente les interactions de Coulomb des électrons primaires avec les électrons des atomes constituant l'échantillon, provoquant entre autres la production d'électrons secondaires qui sont à l'origine des images SEM et à l'excitation des électrons de valence de l'échantillon.

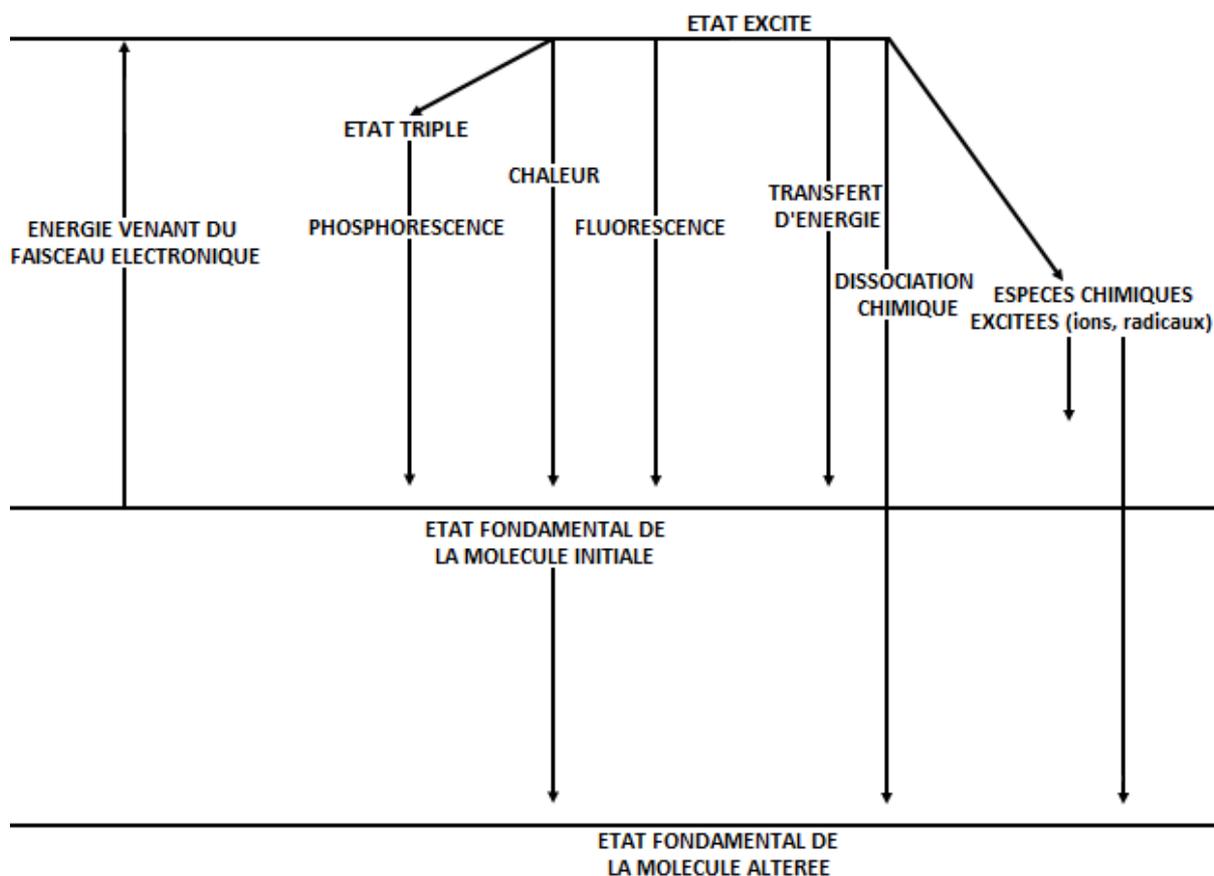


Figure 43 : Représentation schématique des modes de dissipation de l'énergie d'une molécule excitée. Les flèches dirigées vers le bas indiquent une absorption d'énergie et les flèches pointées vers le haut indiquent une dissipation d'énergie, adapté de [Stenn & Bahr \[1970\]](#)

Une molécule ainsi excitée par le faisceau électronique primaire peut revenir à son état fondamental initial en dissipant son énergie de plusieurs manières (Figure 43), notamment par radiation électromagnétique comme la fluorescence ou la phosphorescence dans les gammes UV, visible ou des rayons X. Cette émission de rayons X sera d'ailleurs exploitée pour l'analyse élémentaire. Cette dissipation d'énergie peut également conduire à l'échauffement de l'échantillon (Figure 42). Au premier ordre, cet échauffement lié à l'excitation vibrationnelle et/ou rotationnelle est proportionnel à la quantité totale d'électrons traversant celui-ci par unité de surface et de temps, encore appelée "electron dose". Cet effet dépend de la géométrie de l'échantillon, de son épaisseur et de sa capacité à dissiper la chaleur donc de sa conductivité thermique [\[Isacson, 1977\]](#).

La dissipation d'énergie de la molécule excitée peut également engendrer des ruptures de liaisons, la formation de radicaux libres ou des réarrangements structuraux [\[Glaeser, 2007\]](#) conduisant alors à son altération (Figure 44). Les grosses molécules répondent par exemple à l'irradiation par la formation de "cross-linking" ou par scission, c'est-à-dire que le radical ou

l'ion produit par une large molécule peut réagir pour former une liaison très stable avec un autre radical/ion ou une molécule adjacente. Le "cross-linking" est une réaction caractéristique à l'irradiation d'un grand nombre de substances organiques [Egerton, 2013]. Le "beam damage" dû à la diffusion inélastique des électrons primaires conduit ainsi à des dommages structurels ou changements moléculaires, voire des pertes de masse par radiolyse (Figure 42). En microscopie électronique en transmission, la radiolyse est le mécanisme de dommages prédominant [Glaeser, 2007]. Cependant, selon Egerton *et al.* [2006], les échantillons composés d'un seul élément chimique seraient plus résistants que les autres au faisceau électronique grâce à l'absence de mécanismes de radiolyse.

Enfin, sous certaines conditions comme la présence d'hydrocarbures ambiants, l'excitation électronique peut causer également de la contamination en carbone (Figure 42) qui obscurcit ou provoque une distorsion des images TEM ou SEM. Elle se produit lorsque des molécules d'hydrocarbures en surface d'un échantillon sont polymérisées à cause des électrons entrants ou sortants. Cela se traduit par une modification des contrastes de l'image et par une augmentation du pic de carbone lors d'analyses chimiques élémentaires.

La contamination induite par le faisceau (Figure 44) a été un problème important dans les premières heures de la microscopie électronique [Egerton *et al.*, 2004]. Depuis lors, le vide des microscopes a été amélioré, à la fois en termes de pression et de contenu en hydrocarbures (hydrocarbures gazeux provenant des huiles des pompes, de la graisse pour vide, des joints...). Par conséquent, le problème de contamination de l'échantillon a été grandement réduit mais pas totalement éliminé, compte-tenu du fait que l'échantillon lui-même peut être une source locale d'hydrocarbures. Ceci est particulièrement vrai dans le cas de notre étude du fait que les particules atmosphériques comportent une fraction importante de matière carbonée.

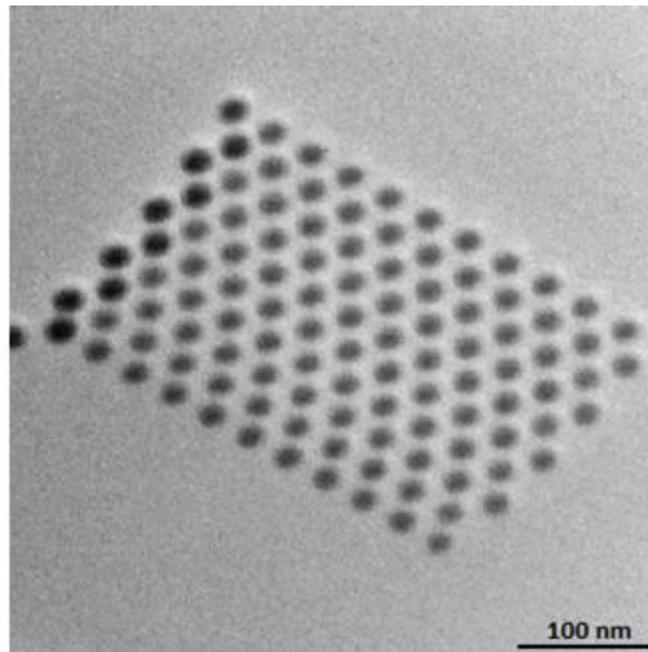


Figure 44 : Image acquise en microscopie électronique en transmission de points de contamination en carbone inscrits dans une membrane de nitrure de silicium par une sonde électronique à 200 kV [Egerton et al., 2004]

L'ensemble de ces phénomènes de "beam damage" dépend des caractéristiques de l'échantillon étudié (épaisseur, composition atomique, structure cristalline, structure moléculaire), mais également des conditions d'observation et notamment du niveau de vide dans la chambre du microscope et de la dose d'électrons reçue par l'échantillon [Stenn and Bahr, 1970].

I.2. Relation entre dose d'électrons et dégradation

Pour une faible quantité d'énergie apportée à l'échantillon, celui-ci semble se modifier et prendre un état stable dans lequel il peut dissiper l'énergie entrante de manière non destructive, mais pour une quantité d'énergie apportée plus importante, de nombreuses altérations peuvent apparaître dans l'échantillon, ce sont les phénomènes de "beam damage" précédemment décrits [Stenn and Bahr, 1970]. L'importance de cette dégradation de l'échantillon dépend de l'échelle d'observation des phénomènes étudiés.

Ainsi, à l'échelle subnanométrique, l'échantillon subit des déplacements atomiques qui peuvent provoquer des distorsions cristallines observables sur les diffractogrammes. Aux échelles nanométriques et micrométriques (celles auxquelles nous travaillons), l'échantillon peut subir des déformations et dégradations observables par imagerie [Leijten et al., 2017]. Ces effets seront d'ailleurs dépendants des modes d'imagerie utilisés et correspondent principalement à

des pertes de masse par pulvérisation et rétrécissement [Egerton, 2012]. La dégradation peut également induire des artefacts qui se matérialisent par des changements de contraste de l'image ou par perte de masse induisant un changement de l'intensité globale des spectres acquis durant l'analyse par spectrométrie EELS ou EDX [Karuppasamy *et al.*, 2011].

La dégradation d'un échantillon sous le faisceau électronique du microscope est souvent mise en relation avec la dose d'électrons reçus par celui-ci par unité de surface. Leijten *et al.* [2017] ont par exemple montré une augmentation de la contraction d'un film polymère en fonction de cette dose (Figure 45).

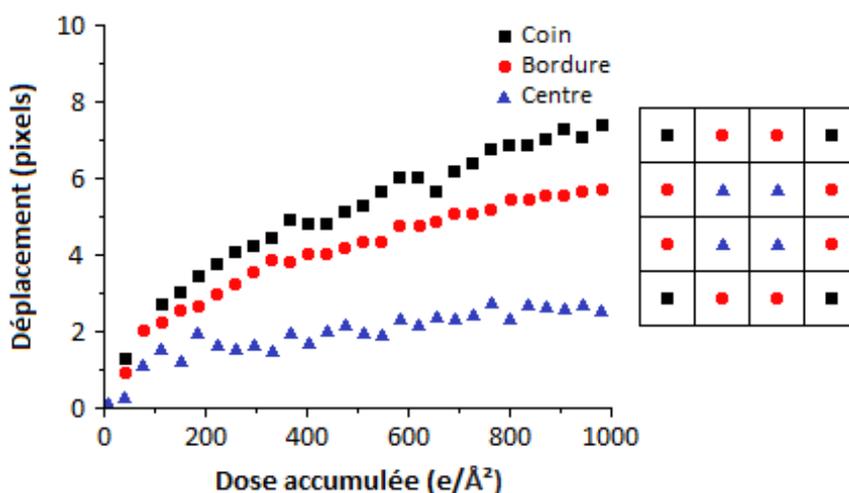


Figure 45 : Déplacement moyen des 4 sous-zones dans les coins, des 8 sous-zones en bordure et des 4 sous-zones du centre en fonction de la dose d'électrons accumulée en $e/\text{Å}^2$ [Leijten *et al.*, 2017]

Néanmoins, les différents effets du "beam damage" ne sont pas concomitants et ne sont pas nécessairement observables à une même dose d'électrons reçue par l'échantillon. Ainsi, la dose d'électrons à partir de laquelle des modifications de l'échantillon sont observées dépendra d'une part de l'échelle et des phénomènes étudiés. D'autre part, il convient de définir la dose critique correspondant à la dose à partir de laquelle la dégradation de l'échantillon n'est plus acceptable par l'expérimentateur. En effet, chaque expérimentateur pouvant avoir une sensibilité différente, la définition de la dose critique ne sera pas la même pour tous. La définition de la dose dépendant des objets d'étude, des techniques utilisées ou encore des échelles considérées. Par exemple, Worobiec *et al.* [2003] la définissent en nombre de secondes à partir duquel ils estiment que la dégradation de l'élément est trop importante pour avoir une analyse correcte (60 secondes pour l'oxygène et 40 secondes pour le soufre entre autres). D'autres, comme Leijten *et al.* [2017] ont établi que la variation de l'intensité mesurée était inversement

proportionnelle à la dose et ils considèrent que la dose critique à partir de laquelle la dégradation est trop importante correspond, selon eux, à une diminution d'un facteur e de la valeur initiale

De plus, les radiations ionisantes, telles que celles du faisceau d'électrons, dissipent leur énergie le long de chemins préférentiels au sein de la poire de diffusion des électrons dans la matière (Figure 35- Chapitre 2 §II.3). Ainsi, lorsque l'intensité électronique augmente, un plus grand nombre d'électrons passe ainsi le long de ces chemins à travers une surface donnée et irradie plus de matériau.

En conclusion, les dommages radiatifs dépendent de la dose et du devenir des électrons (diffusion élastique ou inélastique). En effet, plus la dose est importante, plus l'énergie apportée sur l'échantillon est importante et donc plus il y a de risques de dégrader la particule avec plus ou moins de rapidité. Ce n'est cependant pas le seul paramètre qui influera sur cette dégradation, la nature de l'échantillon joue également un rôle important.

I.3. Caractéristiques des échantillons sensibles au "beam damage"

Le caractère hydraté ou non de l'échantillon est un autre facteur à prendre en compte dans le processus de dégradation sous le faisceau. En effet, l'eau peut agir comme une source de petits radicaux libres très mobiles [Royall *et al.*, 2001] - il en va de même pour la glace [Talmon, 1987] - qui peuvent accélérer le phénomène de dégradation. Il a ainsi été montré que la présence d'eau liquide peut augmenter les dommages radiatifs lors d'analyses par microscopie électronique à balayage [Jenkins and Donald, 1997 ; Kitching and Donald, 1998]. Mais ces dommages dans les échantillons hydratés peuvent être limités en ajustant les paramètres d'observation et notamment l'énergie du faisceau.

Généralement, lors d'observations microscopiques à température ambiante, les échantillons se trouvent dans un état déshydraté que ce soit grâce à un protocole de préparation spécifique, du fait d'une déshydratation entre la collecte et le stockage, ou encore à cause du vide poussé au sein de la chambre du microscope. Cependant, ceci est loin d'être suffisant dans le cas de composés ayant des températures de fusion/ébullition basses, comme ceux de notre étude. Typiquement, le faisceau électronique entraîne une élévation de température de la surface de l'échantillon de quelques centaines de degrés. Les composés ayant des températures de

fusion/ébullition inférieure à 500 degrés environ seront donc extrêmement sensibles à l'effet du faisceau électronique, notamment les sels d'ammonium (Tableau 12).

Composé	Température d'ébullition (°C)
Ca(NO ₃) ₂ , 4H ₂ O	132
CaSO ₄ , 2H ₂ O	163
NH ₄ NO ₃	210
KNO ₃	400
MnO ₂	535
CaCO ₃	899
Fe ₂ O ₃	1565
K ₂ SO ₄	1689
Al ₂ O ₃	2980

Tableau 12 : Température d'ébullition de certains des principaux composés atmosphériques présents dans les prélèvements réalisés dans la zone industrielle de Dunkerque

I.4. Facteurs limitant les effets du "beam damage"

Peu d'échantillons semblent donc "immunisés" contre les dégradations causées par le faisceau électronique [Egerton *et al.*, 2006]. Comme décrit précédemment, les effets du "beam damage" dépendent de plusieurs paramètres comme par exemple la dose d'électrons reçue par l'échantillon ou la température atteinte par l'échantillon durant l'acquisition [Leijten *et al.*, 2017] et c'est en jouant sur ces facteurs qu'il sera possible de limiter cette dégradation.

I.4.a. La tension d'accélération

Une des premières idées pour minimiser le transfert d'énergie du faisceau à l'échantillon, proposée par Stenn & Bahr [1970] est d'augmenter la tension d'accélération et de diminuer l'épaisseur de l'échantillon. Il a en effet été montré que des tensions plus importantes provoquent moins de dommages à la structure cristalline [Kabayashi and O'Hara, 1966]. Ainsi, plus l'énergie des électrons (la tension) augmente, plus l'énergie transférée par unité de surface, et donc le "beam damage", diminue. Il faudrait donc augmenter la tension d'accélération.

Le zinc est un élément courant et pour pouvoir mesurer sa raie K, il est nécessaire de travailler à 15 kV au lieu de 10 kV car il existe un problème d'interférence avec le sodium pour sa raie L. Et si on augmente trop la tension d'accélération, cela est défavorable à la mesure des

éléments légers ($Z < 11$). L'énergie des électrons étant trop importante, la section efficace d'ionisation de ces éléments sera dépassée.

D'autres auteurs, tels que Szalóki *et al.* [2001] ou Egerton, [2013], proposent d'adapter non seulement la tension d'accélération mais aussi le courant de sonde et d'utiliser les valeurs les plus faibles possibles pour protéger au mieux des éléments chimiques présents dans l'échantillon ou lors de l'analyse d'échantillons contenant uniquement des éléments légers ($Z < 11$). Cela n'est cependant pas possible lors d'analyses de particules atmosphériques car celles-ci contiennent généralement de nombreux éléments et utiliser une tension d'accélération faible permettra, certes, de limiter le "beam damage" mais ne permettra pas d'obtenir des signaux suffisamment exploitables pour les éléments légers s'ils sont associés à des éléments lourds car les raies K des premiers seront interférées par les raies L ou M des seconds. *A contrario*, utiliser une tension d'accélération trop élevée, en plus d'accélérer le phénomène de "beam damage", ne permettra pas d'exciter suffisamment la section efficace d'ionisation des éléments légers. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre obtention d'un signal exploitable et une moindre dégradation sous le faisceau pour déterminer la valeur de tension d'accélération.

I.4.b. Le courant de sonde

Le courant de sonde est directement proportionnel à la quantité d'électrons reçue par l'échantillon donc en lien direct avec la dose critique.

Au premier ordre, les dégâts causés par le "beam damage" dépendent de la dose surfacique d'électrons, reçue par les particules [Egerton, 2012 ; Jiang and Spence, 2012]. La Figure 46 présente l'évolution théorique de la dose d'électrons reçue par unité de surface de particule D_e en fonction de sa taille, selon la valeur de courant de sonde (qui permet d'augmenter l'intensité de l'émission X) et le temps d'acquisition [Egerton *et al.*, 2004]. Cette dose a été calculée en considérant les particules comme étant sphériques, donc avec une aire projetée circulaire. On a ainsi :

$$D_e = \frac{tPC \cdot 10^{-12}}{\pi \left(\frac{10^{-7}}{2} D\right)^2}$$

(Équation 19)

où D_e est la dose surfacique d'électrons (en C/cm^2), t est le temps d'acquisition (en secondes), PC est le courant de sonde (en pA) et D est le diamètre de la particule (en nm)

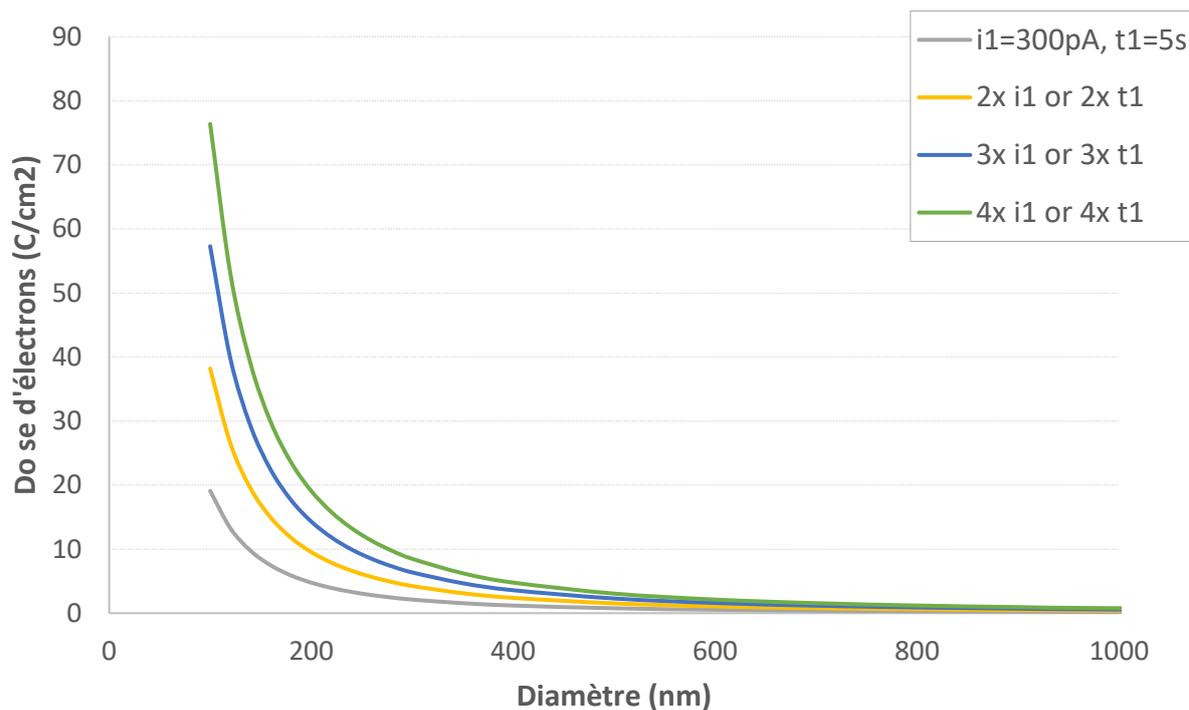


Figure 46 : Diagramme représentant l'évolution de la dose d'électrons par unité de surface (C/cm²), en fonction du diamètre des particules pour différentes valeurs de courant de sonde et de temps d'acquisition

Augmenter le temps d'acquisition d'un signal quelconque permet d'augmenter l'intensité spécifique du phénomène observé (les rayons X provenant des éléments chimiques constituant les particules) alors que les signaux non-spécifiques (le bruit) restent approximativement constants. Par conséquent, un temps d'acquisition plus long permet donc d'obtenir un rapport signal/bruit plus élevé.

Or, on constate (Figure 46) que, dans les gammes de courant de sonde et de temps d'acquisition usuellement utilisées (300-1200 pA, 5-20 s), la dose d'électrons est très sensible à la taille des particules pour celles dont le diamètre est inférieur ou égal à 500 nm. Pour les particules plus grosses en revanche, la dose surfacique est suffisamment faible pour ne pas varier significativement selon les courants de sonde ou les temps d'acquisition utilisés.

Théoriquement, pour une particule de taille donnée, plus la dose surfacique d'électrons est forte, plus la quantité de RX émis est élevée, donc plus le signal enregistré par les détecteurs EDX est important et le rapport signal sur bruit s'améliore. La dose surfacique conditionne donc le nombre effectif de photons reçus par les détecteurs EDX et il paraît préférable d'augmenter au maximum cette dose. Cependant, ce raisonnement n'est valable que pour les particules qui restent stables sous le faisceau électronique. Dans le cas des particules affectées par le "beam damage", il faut tenir compte de la "dose critique" qui correspond au moment où la dégradation

de la particule est inacceptable, phénomène se manifestant par une diminution du nombre de photons reçus par les détecteurs EDX. Pour notre étude, nous considérons que la dose critique est atteinte lorsque le signal enregistré a diminué de 20%.

La quantité de photons RX émis par une particule sensible augmentera donc avec la dose d'électrons reçus jusqu'à atteindre cette dose critique à partir de laquelle le signal de RX émis va aller en diminuant. C'est ce point optimum que cette étude paramétrique doit permettre d'identifier.

Cet optimum dépendra certainement de la taille des particules, mais il sera également conditionné par leur composition chimique, par leur surface de contact avec le support de collection (plus elle est grande et mieux les charges et les calories sont évacuées), par la nature de leur support de collecte ou encore par la préparation de l'échantillon (métallisation, cryo-préparation...).

I.4.c. La métallisation de l'échantillon

Une alternative à la modification des conditions d'analyse est d'adapter le protocole de préparation des échantillons et d'utiliser la technique du "coating". Il s'agit de recouvrir l'échantillon d'une fine pellicule de matériau conducteur. Les plus couramment utilisés sont le carbone ou des métaux tels que le chrome, l'or ou le platine. L'idée étant que plus un matériau est conducteur, plus il évacue les charges rapidement et moins il subit de dommages à cause du faisceau électronique. Comme le montre le Tableau 13, la conductivité thermique varie beaucoup d'un composé à un autre et il est aisé de comprendre pourquoi les composés volatils contenant de l'azote sont très sensibles au "beam damage" compte-tenu de la très faible conductivité thermique de ce dernier.

Matériau	Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
Eau	0,6
Glace	21
Diazote N_2	0,026
Silice SiO_2	1
Carbone	129
Aluminium	237
Cuivre	386
Fer	80
Or	310
Platine	71,6
Plomb	35
Titane	20
Zinc	116

Tableau 13 : Conductivités thermiques en $W.m^{-1}.K^{-1}$ de composés communément rencontrés en analyse chimique de particules atmosphériques ou utilisés comme "coating" lors de la préparation d'échantillons analysés par microscopie électronique

L'avantage principal du "coating" est de réduire l'augmentation de température induite par le faisceau électronique ou par le phénomène de charge électrostatique de l'échantillon [Salih and Cosslett, 1974]. Cela agit également comme une sorte de barrière au phénomène de pulvérisation. En effet, Strane *et al.* [1988] ont suggéré que recouvrir l'échantillon permettrait de réduire le taux de transitions électroniques induites par la désorption. Enfin, cela a également un effet sur la perte de masse [Reimer, 1985 ; Armstrong *et al.*, 1990 ; Egerton, 1990 ; Cazaux, 1995].

Il a également été montré qu'un échantillon analysé par microscopie électronique en transmission recouvert par un "coating" de carbone (ou de métal) des deux côtés peut supporter une dose critique d'électrons plus importante avant dommages (Tableau 14). Une explication possible est que le "coating" agit comme une barrière à la diffusion, réduisant le taux d'échappement des éléments gazeux légers [Egerton, 2013]. De manière plus surprenante, il a également été montré que le "coating" de surface réduit la perte de cristallinité. Une explication proposée est que le retour à l'état moléculaire d'origine est facilité si l'échappement des éléments volatils est évité [Fryer and Holland, 1984].

Echantillon	Epaisseur (nm)	D_c (uncoated) (C/cm ²)	D_c (coated) (C/cm ²)
Pérylène	7	0,024	0,07
(C ₂₀ H ₁₂)	33	0,04	0,11
Phthalocyanine sans			
métal	8	0,17	0,49
(C ₃₂ H ₁₈ N ₈)	13	0,73	1,6
	20	1,9	2,7
Phthalocyanine cuivrée			
chlorée	5,4	2,1	19,5
	10,3	6,3	29
Paraffine	inconnue	0,00024	0,0073
(C ₃₆ H ₇₄)	inconnue	0,00036	0,0095

Tableau 14 : Dose critique D_c pour la destruction de parties cristallines dans des films aromatiques déposés sur du carbone fin (avec ou sans fin dépôt de 10 nm de carbone) et dans de la paraffine cristalline (avec ou sans dépôt de SiO) [Egerton, 2013]

I.4.d. Le support de collecte de l'échantillon

Une autre piste suggérée pour limiter les effets du "beam damage" est de choisir un support de collecte de l'échantillon ayant une conductivité thermique suffisamment importante pour permettre l'évacuation d'un maximum de chaleur de la surface de l'échantillon, lorsqu'il est frappé par le faisceau électronique. Worobiec *et al.* [2003] ont ainsi testé différents substrats métalliques (Be, Al, Si et Ag) et ont regardé l'effet du "beam damage" sur des particules modèles constituées d'éléments sensibles, comme le soufre. Ils en ont conclu qu'échantillonner sur un substrat de béryllium permet de limiter de manière significative l'effet du "beam damage".

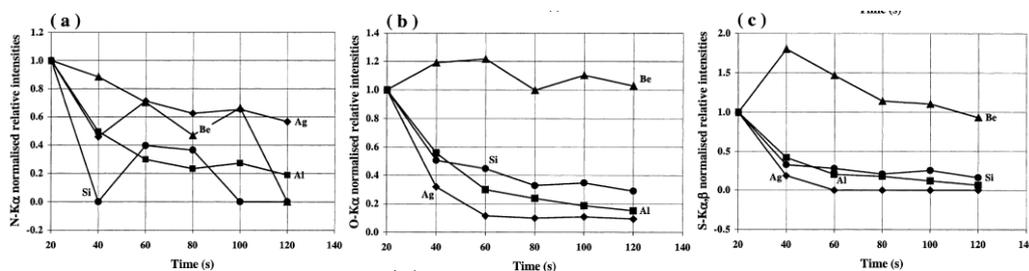


Figure 47 : Variation de l'intensité de la raie K mesurée sur des substrats de Be, Al, Si et Ag pour le (a) N ; (b) O et (c) S émis par des particules de sulfate d'ammonium de 1,0 μm de diamètre. Les analyses ont été faites à la température de l'azote liquide, avec une tension d'accélération de 10 kV et un courant de sonde de 1 nA [Worobiec *et al.*, 2003]

Cependant, l'utilisation du béryllium pose un problème du fait de sa toxicité, il est en effet classé comme cancérigène. Cette solution est donc loin d'être idéale. [Worobiec et al. \[2003\]](#) ont également montré que ce phénomène de "beam damage" n'est pas uniquement dépendant des propriétés physiques du substrat de collection, mais également des interactions entre les particules échantillonnées et le substrat de collection.

I.4.e. La cryo-microscopie

Comme expliqué dans la partie précédente, certaines idées ont été avancées pour se prémunir du phénomène de "beam damage", comme échantillonner sur des supports de collection ayant une conductivité thermique importante, adapter les conditions d'analyses ou encore recouvrir l'échantillon d'une fine couche conductrice permettant d'évacuer les charges électroniques en surface plus rapidement. Mais l'inconvénient de cette dernière proposition est qu'on ne peut pas la généraliser à tous les types d'échantillons. En effet, il existe de nombreuses têtes de métallisation possibles : carbone, platine, or, nickel, chrome... Dans notre cas, il conviendrait de choisir le platine car il n'y aurait pas de risque d'interférence avec les éléments constitutifs des particules atmosphériques. En revanche, si nous utilisons la métallisation pour des particules collectées aux environs de zones très denses de trafic automobile, il serait préférable de choisir un autre élément de métallisation car le platine est souvent rencontré dans les particules issues des activités automobiles. Il nous serait impossible dans le cas contraire de déterminer si le signal de platine obtenu vient de l'échantillon ou du coating.

L'utilisation d'une platine de refroidissement de l'échantillon qui permettrait de diminuer suffisamment la température des particules, afin que celles-ci soient moins sensibles à l'échauffement dû au bombardement par le faisceau électronique pourrait être une solution intéressante. *In fine*, cela permettrait de limiter ou tout au moins ralentir l'effet du "beam damage". Cette technique de cryogénie par microscopie à balayage, a initialement été utilisée dans le cadre de l'observation d'échantillons biologiques avec détection en transmission (cryo-TSEM).

En effet, il a été montré que les effets des dommages radiatifs dans les microscopes électroniques sont réduits lorsque l'échantillon est refroidi aux températures cryogéniques avec de l'azote liquide [[Hayward and Glaeser, 1979](#) ; [Jeng and Chiu, 1984](#)] ou avec de l'hélium liquide [[Chiu et al., 1981](#) ; [Knappek, 1982](#)]. Les basses températures protègent donc les échantillons en réduisant l'amplitude et les effets des réactions chimiques secondaires et par

"l'effet cage" qui ralentit le déplacement de fragments moléculaires libérés par les radiations ionisantes [Glaeser, 2007, 2008]. Si la radiolyse est le principal processus de dommages de l'échantillon, l'utilisation d'un porte-échantillon refroidi par azote liquide ou hélium liquide peut réduire les dommages typiquement d'un facteur de 3 à 10 [Henderson, 1990].

Dans le cadre de l'analyse de particules atmosphériques, Worobiec *et al.* [2003] ont montré que cette technique présente des avantages non négligeables, par rapport à d'autres méthodes employées jusqu'ici, comme le revêtement de l'échantillon par une couche de métal (Au, Pd ou Si), afin de limiter l'échauffement de l'échantillon. Elle n'entraîne en effet aucune transformation de la forme, de la taille ou de la composition chimique des particules.

De plus, outre le fait de pouvoir observer des composés extrêmement volatils, cette technique permettrait d'aborder l'observation de l'état de mélange des aérosols. Veghte *et al.* [2014] ont ainsi pu observer le mélange interne de particules volatiles de sulfate d'ammonium avec des composés organiques (Figure 48).

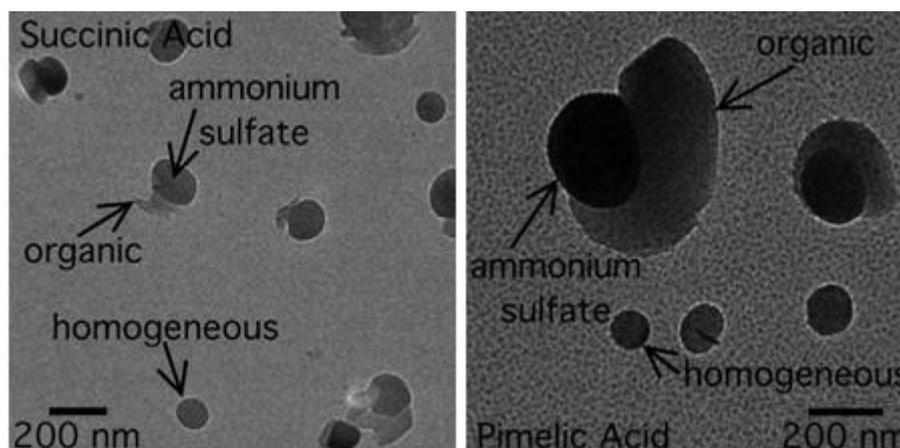


Figure 48 : Images par microscopie électronique en transmission (cryo-TEM) de particules de sulfate d'ammonium mélangées avec des composés organiques [Veghte *et al.*, 2014]

Il a également été montré que baisser la température d'un échantillon organique réduit la perte des éléments légers pour une dose donnée (Tableau 15). Par exemple, pour des échantillons refroidis à une température d'environ 100 K, la dose correspondant à la perte d'azote et d'oxygène diminue d'un facteur compris entre 10 et 100 par rapport à une analyse à 300 K. Il convient de souligner, cependant, que cette baisse de température ne réduira pas forcément le nombre de liaisons brisées mais limitera le départ d'atomes depuis la zone irradiée en réduisant

leur taux de diffusion pendant l'analyse en mode cryo. En réalité, beaucoup d'atomes légers sont libérés à partir de la zone irradiée quand l'échantillon revient à température ambiante.

Echantillon	Elément		rapport D_c (100 K/300K)
	supprimé	D_c (C/cm ²) à 300 K	
Nitrocellulose	N	0,002	120
Nitrocellulose	O	0,006	90
Nitrocellulose	C	0,06	5
Polyvinyl	O	0,03	30
Polyméthacrylate de méthyle	O	0,06	8
Polyméthacrylate de méthyle	C	0,5	1,6
Polycarbonate	O	0,5	> 10

Tableau 15 : Evolution de la dose caractéristique D_c à laquelle un élément n'est plus détectable (mesurée par core-loss spectroscopy) selon la température de l'échantillon [Egerton, 2013]

La limitation des dommages radiatifs par abaissement de la température de l'échantillon permet donc d'imager à des doses d'électrons par unité de surface plus élevées, ce qui permet d'augmenter le rapport signal sur bruit lors de l'acquisition spectrale et donc d'avoir une meilleure sensibilité. Cependant, l'optimisation des conditions d'imagerie pour réduire les dommages radiatifs (température d'observation, temps de stabilisation thermique de l'échantillon...) est nécessaire pour maximiser l'efficacité et la qualité des données de cryo-MEB-EDX.

Dubochet *et al.* [1982] ont par exemple montré qu'il est nécessaire de travailler à une température suffisamment basse pour que la diminution de température soit rapide et que l'échantillon n'évolue pas durant ce refroidissement.

II. Observation de particules par cryo-SEM

En théorie, l'analyse par microscopie électronique à balayage fait partie des méthodes d'analyses non-destructives, c'est-à-dire que l'échantillon n'est pas altéré durant l'analyse. Cependant, compte-tenu du niveau de vide à l'intérieur de la chambre du microscope ($\approx 10^{-4}$ Pa) et de la chaleur induite par le faisceau électronique au cours de l'observation, certains échantillons peuvent subir un effet de "beam damage", c'est-à-dire être endommagés et même parfois entièrement détruits sous le faisceau, comme expliqué dans le paragraphe précédent.

Les aérosols secondaires semi-volatils étant particulièrement affectés par cette altération, le choix a été fait d'utiliser la cryo-microscopie pour l'analyse individuelle de particules afin d'avoir les mesures les plus fiables possibles de leur composition élémentaire.

II.1. Principe de fonctionnement

De prime abord, le principe de la cryo-microscopie électronique semble assez simple : utiliser de l'azote liquide pour abaisser la température de l'échantillon et diminuer ainsi les effets du "beam damage". Il faut cependant être vigilant sur certains points. Ainsi, il est important de toujours laisser l'échantillon plongé dans l'azote liquide une fois que sa préparation a commencé, afin de le protéger au maximum de l'humidité de l'air ambiant [Dubochet *et al.*, 1982]. En effet, si une partie de l'humidité ambiante se retrouve en contact avec l'échantillon durant la cryo-préparation, il peut y avoir formation de cristaux de glace sur ou entre les particules, compte-tenu de la température de travail. Les observations et les analyses sont alors par la suite bien plus compliquées à réaliser, car il est parfois très délicat de différencier une particule atmosphérique d'un cristal de glace artefact.

Pour réaliser ces observations, le microscope électronique à balayage du LPCA a été équipé d'un système cryogénique (Figure 49), le système PP3010T de la société QUORUM®.



Figure 49 : Photo du microscope électronique à balayage et du système cryogénique associé (crédits : Marc Fourmentin)

Il se compose :

- d'une unité de gestion informatique du système
- d'un récipient de stockage, placé sous vide, surmonté de la navette d'introduction de l'échantillon munie, d'une tige permettant d'amener celui-ci dans la chambre du microscope (Figure 50). Cet ensemble est nommé ci-après "récipient de stockage" ou "storage pot"



Figure 50 : Photo du récipient de stockage ou "storage pot" permettant de conserver l'échantillon sous vide durant certaines parties de la cryo-préparation (*source* : manuel d'utilisation QUORUM®)

- d'un récipient contenant l'azote, initialement liquide, nécessaire au refroidissement rapide de l'échantillon (Figure 51), nommé par la suite "récipient à azote pâteux" ou "slush pot"



Figure 51 : Photo du récipient à azote pâteux ou "slush pot" (*source* : manuel d'utilisation QUORUM®)

- d'une chambre de cryo-préparation munie d'une platine froide qui permet de stabiliser l'échantillon en température, avant de l'introduire dans la chambre du microscope (Figure

52). C'est dans cette chambre que l'échantillon peut être recouvert d'un revêtement ("coating") de carbone ou de platine avant analyse, ou être fracturé si besoin est.



Figure 52 : Photo de la chambre de cryo-préparation (source : manuel d'utilisation QUORUM®)

- d'une platine cryogénique, refroidie également par un flux d'azote continu, située dans la chambre du microscope
- de deux anti-contaminateurs, un dans la chambre de cryo-préparation et un dans la chambre du microscope. Il s'agit de plaques refroidies à une température plus basse que celle de l'échantillon et qui jouent le rôle de points froids afin d'éviter que des molécules d'eau ne se condensent sur l'échantillon

Le protocole "standard" de cryo-préparation des échantillons fourni par le constructeur semble, à première vue, assez simple. L'échantillon, placé sur son porte-échantillon, est tout d'abord fixé sur la tige du "storage pot". Le porte-échantillon utilisé en cryo-microscopie doit respecter certains critères : température de travail autour de -160°C , bonne résolution, possibilité de transfert d'échantillons vitrifiés, faible contamination de l'échantillon, facilité et rapidité d'opération, prix raisonnable. Puis, une première étape de pompage permet de faire un vide primaire ($\approx 10^1$ Pa) dans ce récipient qui est ensuite placé au-dessus du "slush pot" contenant de l'azote liquide. Une seconde étape de pompage permet de transformer cet azote liquide en azote dit "pâteux", à l'intérieur duquel est plongé l'échantillon pour être rapidement refroidi. Ce refroidissement extrêmement rapide permet de vitrifier l'eau présente dans l'échantillon c'est-à-dire que l'eau est solidifiée avant même la formation de cristaux de glace. En effet, [Dubochet *et al.* \[1988\]](#) ont montré qu'à basse température, l'eau solide peut exister sous 3 formes (Figure 53) selon le protocole de solidification mis en œuvre.

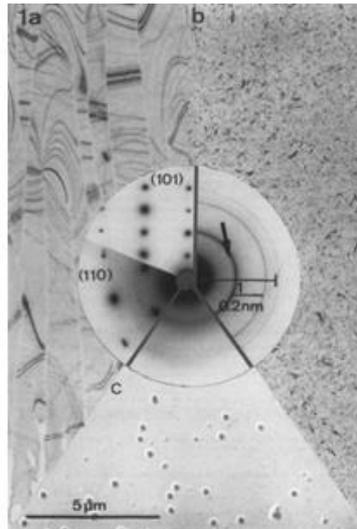


Figure 53 : Images obtenues par microscopie électronique en transmission (cryo-TEM) et diffractogrammes de (a) glace hexagonale, (b) de glace cubique et (c) de glace vitreuse et de sphères de polystyrène [Dubochet et al., 1982]

La glace hexagonale est obtenue à partir du refroidissement d'eau liquide ou par réchauffement de glace vitreuse ou cubique. La glace cubique est obtenue par un dépôt lent de vapeur d'eau dans le vide à une température comprise entre environ -135 et -100°C [König, 1943], par le réchauffement d'eau vitreuse au-dessus de la température de dévitrification ou par un très rapide refroidissement d'eau liquide [Dubochet and McDowall, 1981 ; Mayer and Hallbrucker, 1987]. La glace vitreuse est obtenue par un dépôt lent de vapeur d'eau sur un substrat froid en-dessous de la T_v [Burton and Oliver, 1935] ou par un refroidissement rapide d'eau liquide [Brüggeller and Mayer, 1980 ; Dubochet and McDowall, 1981]. Après refroidissement, l'échantillon, toujours maintenu sous un vide primaire ($\approx 10^3$ Pa), est ensuite introduit dans la chambre de cryo-préparation dans laquelle est fait un vide secondaire ($\approx 10^{-4}$ Pa), qui permet alors son introduction dans la chambre du microscope.

L'utilisation, en l'état, de ce protocole de préparation ne permet cependant pas d'obtenir des échantillons de particules exploitables dans le cadre de nos applications. En effet, lors des premiers tests d'analyse par cryo-microscopie, les grilles de microscopie étaient inmanquablement recouvertes de particules de glace plus ou moins grosses et plus ou moins cristallisées, comme on peut le voir sur la Figure 54a. Ces particules de glace visibles sous la forme de petits points blancs ne proviennent pas de l'échantillon (comme le montrent des observations du même échantillon réalisées à température ambiante) et correspondent en réalité à des artefacts formés lors de la cryo-préparation. Ces particules de glace peuvent se former de

manière isolée (Figure 54a) ou en contact direct avec l'échantillon comme le montre la Figure 54b où un gros agglomérat de cristaux de glace recouvre une partie des particules de NaCl présentes sur la grille. Il a donc fallu éliminer en premier lieu ces artefacts avant d'aller plus avant dans l'élaboration d'une méthodologie d'analyse des composés semi-volatils par cryo-microscopie.

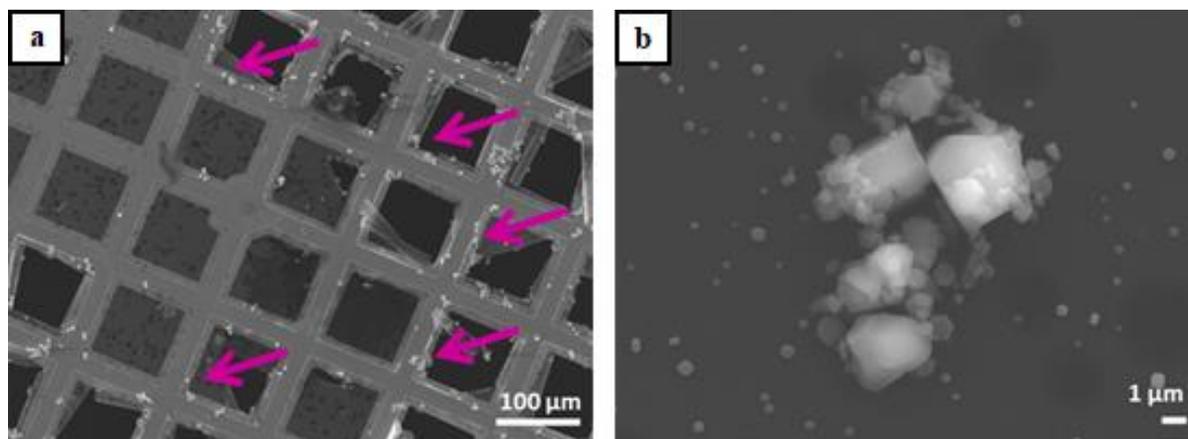


Figure 54 : Images de grilles TEM avec particules modèles de NaCl contaminées par des artefacts de glace. (a) Les flèches mauves indiquent des endroits de la grille où se concentrent des billes de glace. (b) Un agglomérat de glace de plusieurs microns recouvre en partie des particules submicroniques de NaCl. Les deux images ont été acquises avec une tension d'accélération de 15 kV, un courant de sonde de 300 pA et à une température de -140°C

Un autre artefact doit également être considéré lors du maintien de l'échantillon sur platine cryogénique pendant de longues périodes (plusieurs dizaines de minutes) : la formation, au cours du temps, d'une fine couche de glace plus ou moins cristallisée à la surface de l'échantillon, qui entraîne une augmentation du signal d'oxygène au cours du temps (Figure 55). Ceci pose un réel problème pour l'analyse **automatisée** de particules. En effet, plusieurs centaines de particules doivent être analysées lors d'une session de cryo-observation, cette procédure d'analyse, comme nous le verrons par la suite, est relativement longue et cette formation de glace perturbe la qualité de l'image et interfère rapidement avec le spectre EDX des particules (modification du signal de l'élément oxygène).

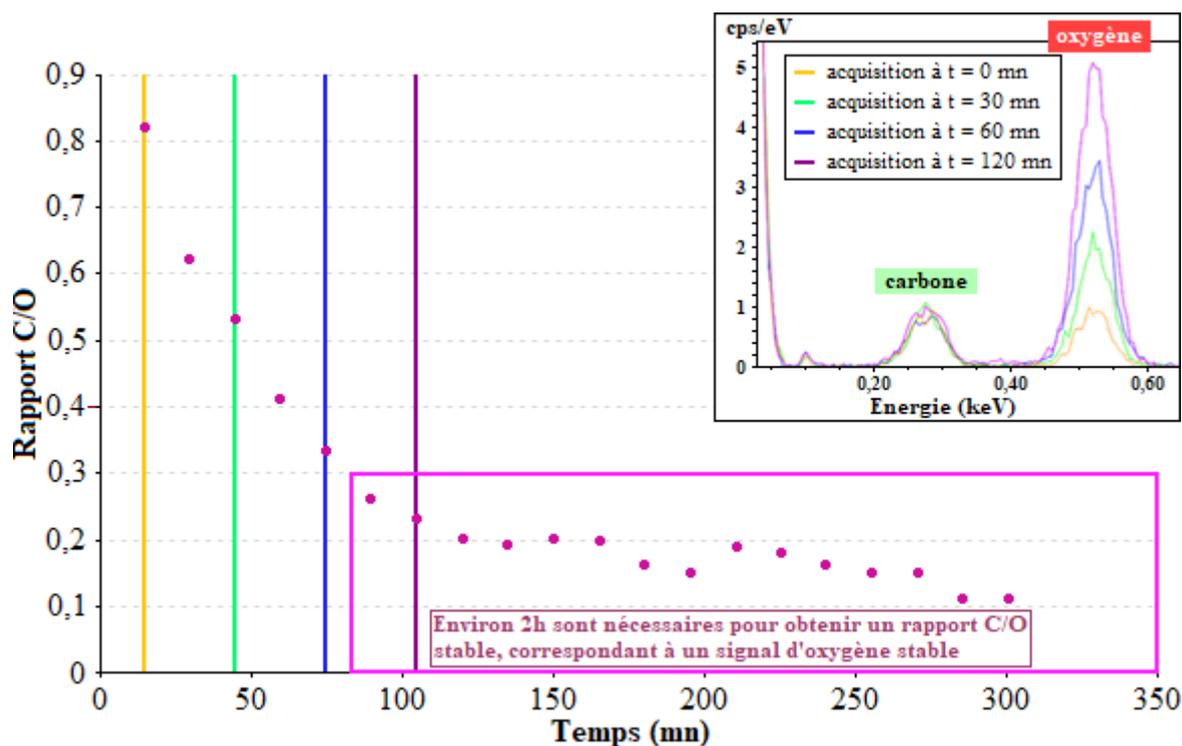


Figure 55 : Evolution du rapport du nombre de coups par seconde de C/O pour une grille de microscopie vierge de type Formvar[®] et évolution des spectres EDX de cette grille au cours du temps. Les analyses ont été réalisées à -140°C avec une tension d'accélération de 15 kV, un courant de sonde de 300 pA, à une distance de travail de 10 mm pendant 20 secondes

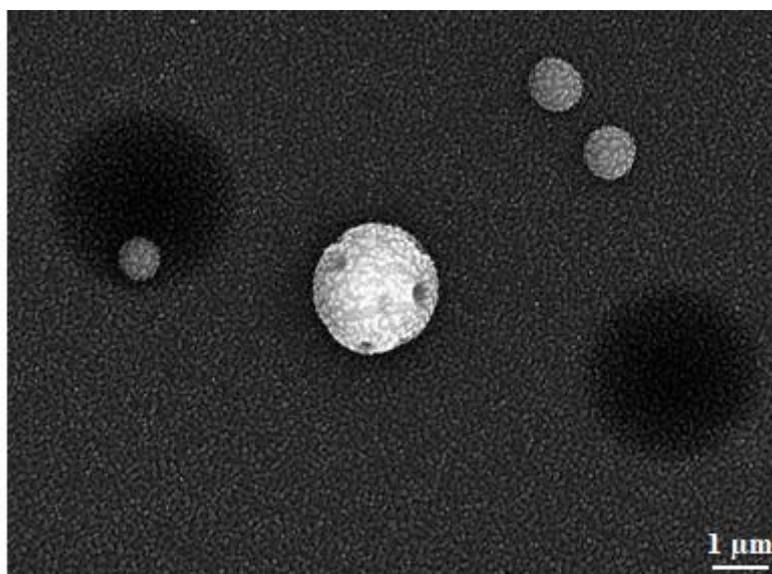


Figure 56 : Image de particules modèles de nitrate d'ammonium sur grille TEM, recouvertes en partie de glace et observées par cryo-microscopie électronique à balayage, à une tension d'accélération de 15 kV, un courant de sonde de 300 pA, un grossissement de x8500 et une température de -120°C

Par ailleurs, comme on peut le voir sur l'exemple de la Figure 56, la morphologie des particules de sulfate d'ammonium n'est pas modifiée par la présence de glace. En revanche, leur surface initialement bien lisse devient rugueuse en raison de la formation de glace, tout comme la

surface du film carboné de la grille. Cette glace évolue en permanence jusqu'à provoquer une modification de la morphologie des particules (Figure 57a) rendant leur caractérisation, à terme, quasiment impossible (Figure 57b). En effet, la distribution spatiale de la glace dans le champ d'observation continue à évoluer en présence de particules : plus le temps passe et plus la glace s'agrége autour des particules, rendant leur caractérisation de moins en moins fiable.

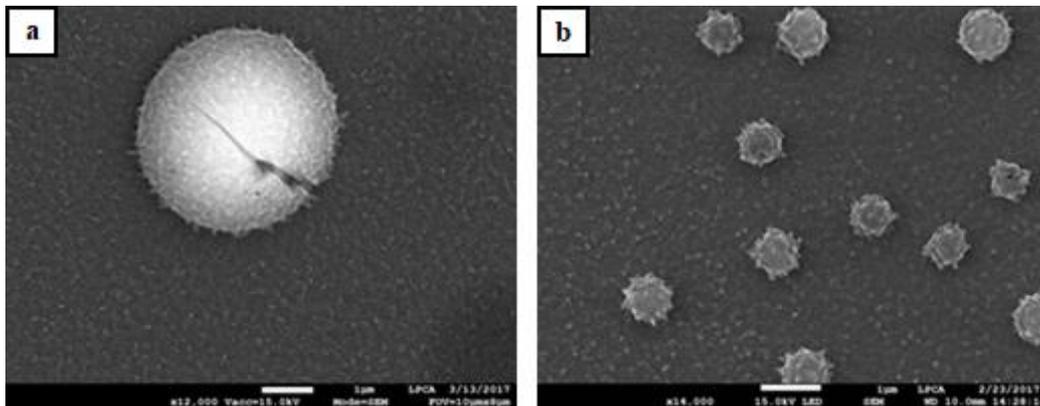


Figure 57 : (a) Image, à un grossissement de $\times 12000$, d'une particule de sulfate d'ammonium sur grille TEM, observée par cryo-microscopie et présentant une légère déformation de son contour causée par la cristallisation de glace et (b) image, à un grossissement de $\times 14000$, de particules modèles de nitrate d'ammonium sur grille TEM, observées par cryo-microscopie et présentant une déformation morphologique importante due à la cristallisation de glace. Les deux images ont été acquises à une tension d'accélération de 15 kV, un courant de sonde de 300 pA et avec une température de platine de -140°C

La contamination par l'eau est un problème important en cryo-microscopie électronique. En effet, l'eau ne peut pas être entièrement enlevée du microscope. En réalité, chaque surface moins froide que la platine cryogénique est une source de contamination en eau [Dubochet *et al.*, 1982].

Outre celles que nous avons rencontrées, la contamination en glace peut alors prendre des formes très diverses comme le montre la Figure 58.

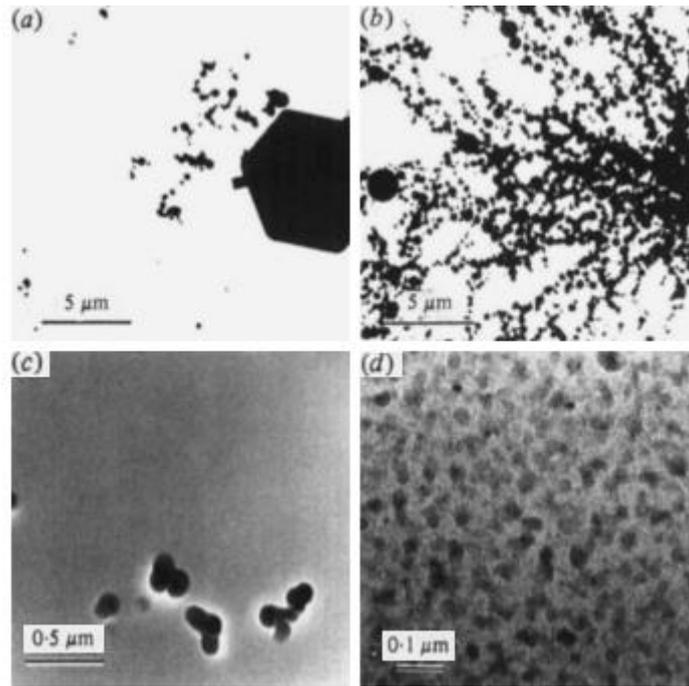


Figure 58 : Formes différentes de contamination en glace d'un échantillon. (a) Cristaux de glace hexagonale formés dans de l'air humide et déposés durant la cryo-préparation de l'échantillon et durant son transfert dans la chambre du microscope. (b) Agglomérats de cristaux de glace hexagonale formés par condensation d'air humide sur de l'azote liquide. (c) Couche d'eau vitreuse déposée dans le microscope sur un fin film vitrifié. Les cristaux de glace hexagonale déposés sur l'échantillon ont été assombrés, révélant ainsi la couche de contamination et démontrant que les molécules d'eau proviennent principalement d'une seule direction. (d) Cristaux de glace cubique formés par dépôt de vapeur d'eau dans le microscope de manière similaire mais plus rapide que dans le cas (c) [Dubochet et al., 1988]

Il existe plusieurs raisons à la formation de glace lors d'analyses par cryo-microscopie [Dubochet et al., 1988] : premièrement, l'échantillon froid constitue une pompe froide efficace pour l'eau et certaines autres substances volatiles à température ambiante. Deuxièmement, l'introduction d'échantillons hydratés dans le MEB ne peut pas être faite sans introduire une certaine quantité d'eau additionnelle dans la chambre du microscope et ce, malgré toutes les précautions prises par ailleurs lors de la cryo-préparation. Troisièmement, les pompes ioniques fréquemment utilisées pour les chambres de microscope finissent par accumuler de l'eau et perdre de leur efficacité.

Ces phénomènes, inhérents à de nombreuses utilisations de la cryo-microscopie, s'expliquent par le fait qu'en maintenant l'échantillon à une température comprise entre -160 et -185°C durant les analyses, celui-ci constitue alors un puits efficace pour la condensation de "contaminants" dans la colonne, et notamment la vapeur d'eau [Cheng et al. 2006]. Bien que des systèmes aient été développés dans les années 1980 afin de réduire ce phénomène, la

possible formation de glace sur l'échantillon représente toujours une nuisance à la réalisation d'images de microscopie de bonne qualité. Ainsi, [Zhang *et al.* \[2001\]](#) ont montré une dégradation significative de la qualité de l'image 5h après introduction de l'échantillon dans la chambre du microscope. Leurs résultats sont cohérents avec les nôtres concernant l'augmentation très importante du signal en oxygène durant au moins les trois premières heures après introduction de l'échantillon dans la chambre du microscope (Figure 55).

Ils ont ainsi réalisé une caractérisation de la contamination en glace des échantillons conservés à la température de l'azote liquide. Pour ce faire, ils ont choisi de tester trois facteurs possibles de contamination en glace : 1) l'effet de l'anti-contaminateur (point froid) en réalisant des analyses avec et sans son utilisation, 2) la différence entre la formation de contamination sur un échantillon avec une couche de glace vitreuse par rapport à un échantillon sec et 3) si le fait d'imager une première fois l'échantillon empêche ou limite la contamination lors d'ultérieures observations. Leurs conclusions sont que l'utilisation d'un anti-contaminateur est essentielle pour prévenir au maximum la formation de glace et que celle-ci augmente de façon très importante dans les trois premières heures après introduction de l'échantillon dans la chambre du microscope.

Plus précisément, la contamination qui se construit durant l'imagerie dans les conditions de cryo-microscopie apparaît comme étant composée d'une couche de glace condensant sur la grille TEM observée. Ceci est confirmé en réchauffant lentement cette grille à la fin d'une analyse longue au cours de laquelle une contamination importante s'est accumulée. La couche de contamination commence à disparaître lorsque la température atteint -120°C , ce qui est cohérent avec la sublimation de la glace dans le microscope électronique à des températures comprises entre -130 et -120°C considérant le vide qui y règne [[Dubochet *et al.*, 1988](#)]. Il a en outre été prouvé qu'il s'agissait bien d'une couche de glace car une fois que la grille a été complètement réchauffée, le contraste mesuré était identique aux valeurs originales enregistrées au début des expériences.

De plus, l'observation visuelle de cette glace à la surface de l'échantillon est également confirmée par une forte augmentation du signal d'oxygène, comme on peut l'observer lors de l'acquisition d'un spectre EDX du film de carbone de type Formvar[®] d'une grille TEM vierge (Figure 55). On peut noter que le signal de carbone des spectres EDX acquis sur un même champ d'observation, pour des intervalles de temps croissants après introduction de la grille dans le microscope n'évolue pas, même après que la grille soit restée près de 2h dans la chambre

du microscope. En effet, la contamination en carbone de l'échantillon, quasi-systématique lors d'analyses à température ambiante en raison de la calcination de molécules carbonées absorbées et diffusant à la surface de l'échantillon, à l'intérieur de la zone irradiée [Hart *et al.*, 1970], est inexistante à basse température car en refroidissant l'échantillon, ces molécules carbonées se retrouvent immobilisées [Leisengang 1954 ; Wall *et al.*, 1977].

En revanche, le signal d'oxygène est multiplié par cinq entre l'acquisition réalisée à $t = 15$ mn et celle effectuée 1h30 plus tard. Cela se caractérise notamment par une diminution très rapide du rapport C/O au cours du temps.

Cependant, on remarque qu'au bout de 2h, le rapport C/O commence à se stabiliser laissant penser que la quantité de glace formée sur ce champ n'évolue plus. Néanmoins, la structure de cette fine couche de glace continue d'évoluer et elle cristallise de plus en plus, donnant aux particules un aspect rugueux (Figure 56).

II.2. Élaboration d'un protocole spécifique pour l'étude des aérosols atmosphériques par cryo-microscopie

II.2.a. Précautions à prendre avant la cryo-préparation

Tout d'abord, qui dit artefacts de glace, dit apport d'humidité avant cryo-préparation. La première manière de s'en prémunir a donc été de mettre en place quelques mesures préventives avant toute cryo-préparation. Tout d'abord, les porte-échantillons sont mis à sécher sous hotte à flux laminaire entre chaque utilisation puis sont stockés dans un dessiccateur. Chaque échantillon est stocké individuellement dans une boîte de pétri placée dans un sachet plastique hermétique.

Concernant le système cryogénique en lui-même, plusieurs parties peuvent être en contact avec l'air à un moment ou à un autre de la cryo-préparation : le "storage pot", le récipient à azote pâteux et le Dewar[®] permettant de verser l'azote liquide dans ce dernier. Une fois utilisés, les deux premiers sont laissés sécher à l'air libre, puis mis sous vide avant une prochaine utilisation. Quant au Dewar[®] qui permet de verser l'azote liquide dans le "slush pot", il est également mis à sécher sous hotte à flux laminaire entre chaque utilisation, afin d'éviter la présence d'une humidité résiduelle en son fond, qui cristalliserait sous la forme de glace dès versement d'azote liquide à l'intérieur.

II.2.b. Elimination des artefacts visibles de glace

La Figure 59 schématise les étapes de la cryo-préparation ainsi que les niveaux de vide et températures associés à chaque partie du système, lors du protocole standard de cryo-préparation des échantillons. La difficulté réside, en premier lieu, dans le fait que nous ne savons pas à quel moment de la cryo-préparation se forment les cristaux de glace visibles, mais également dans le fait que l'un ou l'autre des paramètres cités ne peut pas être modifié au cours du protocole pour chacune des parties du dispositif.

Etape 1	Etape 2	Etape 3	Etape 4
$P = 10^1 \text{ Pa}$ $T_{\text{échantillon}} = 20^\circ\text{C}$	$P = 10^3 \text{ Pa}$ $-210^\circ\text{C} < T_{\text{échantillon}} < -196^\circ\text{C}$	$10^0 < P < 10^{-4} \text{ Pa}$ $T_{\text{échantillon}} = -196^\circ\text{C} \text{ à } -140^\circ\text{C}$ $T_{\text{platine}} = -140^\circ\text{C}$	$P = 9,6 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$ $T_{\text{échantillon}} = -140^\circ\text{C}$ $T_{\text{platine}} = -140^\circ\text{C}$
Vide primaire dans le "storage pot"	a) Storage pot placé au-dessus du slush pot contenant de l'azote liquide b) Pompage \Rightarrow formation d'azote pâteux c) Plongée de l'échantillon dans l'azote pâteux	Transfert de l'échantillon dans la chambre de cryo-préparation pour stabilisation en température	Transfert dans la chambre du MEB sur la platine cryogénique

Figure 59 : Schéma représentant les étapes standards de cryo-préparation, recommandés par le fabricant, ainsi que les températures d'échantillon et les niveaux de vide associés

Trois parties du dispositif cryogénique nous sont apparues être des sources potentielles de cette "contamination en humidité" :

- la chambre du microscope : en effet, la platine cryogénique installée dans la chambre du microscope est associée à un anti-contaminateur dont le rôle est de capter l'humidité qui peut être produite lors d'analyses dans les conditions "cryo". Or, si la chambre de cryo-préparation est de configuration standard, ce n'est pas le cas du couple "platine cryogénique - anti-contaminateur" installé dans la chambre du microscope. Les positions de la platine et de l'anti-contaminateur sont déterminées en fonction des spécificités de chaque microscope. Du fait de la configuration particulière du MEB du LPCA (trois détecteurs EDX + un détecteur en transmission entre autres), nous nous sommes posé la question de savoir si l'anti-contaminateur n'était pas trop éloigné de la platine cryogénique pour constituer un "point froid" suffisamment efficace
- la chambre de cryo-préparation : en raison d'une légère sublimation possible de l'eau contenue dans l'échantillon et qui pourrait se recristalliser *in situ*

- le "slush pot" : il est possible que le pompage ne soit pas suffisamment efficace. De plus, étant extrêmement froid, l'azote liquide peut très bien capter un peu de l'humidité ambiante lors de son transfert dans ce récipient

Ces trois points de "contamination" possibles ont été testés séparément afin d'identifier le ou les parties du système où les cristaux de glace pouvaient se former. Pour cela, nous avons utilisé des grilles de microscopie vierges pour éviter que nos résultats ne soient "faussés" par la présence d'eau provenant de l'échantillon.

II.2.b.i. Vérification de la formation éventuelle de glace dans la chambre du microscope

Afin de vérifier si les cristaux de glace se forment à l'intérieur de la chambre du microscope, les étapes 2 et 3 (Figure 59) du protocole n'ont pas été réalisées. L'échantillon a été placé dans le "storage pot" au sein duquel le vide primaire est ensuite fait, puis il a directement été introduit dans la chambre de cryo-préparation puis dans la chambre du microscope, toutes deux maintenues à température ambiante. Une fois l'échantillon placé sur la platine cryogénique de la chambre du microscope, le système a été refroidi d'environ 20°C à -140°C. L'échantillon a finalement été mis en attente pendant 30 mn à -140°C afin de s'assurer d'avoir une température la plus homogène et la plus stable possible à la surface. L'observation a alors été réalisée à une tension d'accélération de 15 kV, un courant de sonde de 300 pA et à une distance de travail de 10 mm.

Lorsque l'échantillon est "contaminé" par des artefacts de glace visible, on remarque, même à un faible grossissement (Figure 60) que la grille est couverte de petits points blancs très brillants.

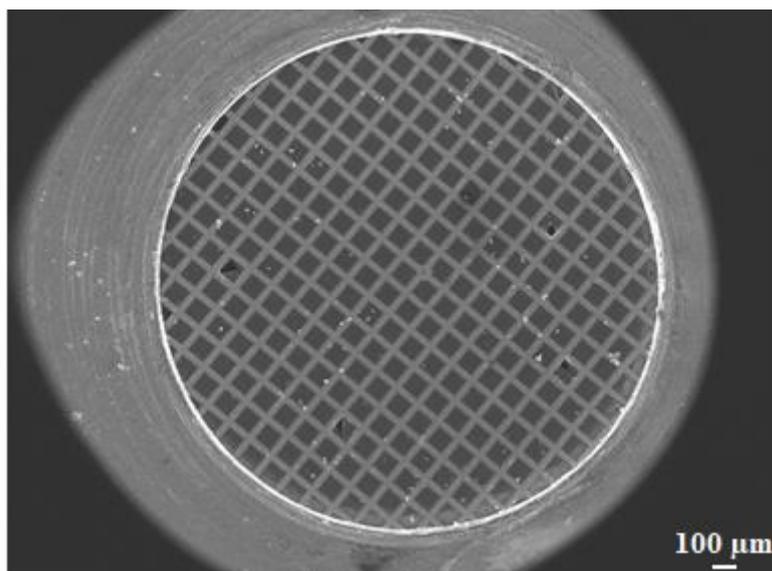


Figure 60 : Image à un grossissement de x33 d'une grille TEM vierge renforcée au Formvar[®], préparée avec le protocole de cryo-préparation initial

Or, comme le montre la Figure 61, la grille en est exempte. Elle ne présente donc aucun cristal de glace visible, ce qui confirme que la formation de glace observée lors de la réalisation du protocole complet ne provient pas d'humidité résiduelle qui aurait pu être présente dans la chambre du microscope. Cet artefact est donc lié à l'étape 2 ou à l'étape 3.

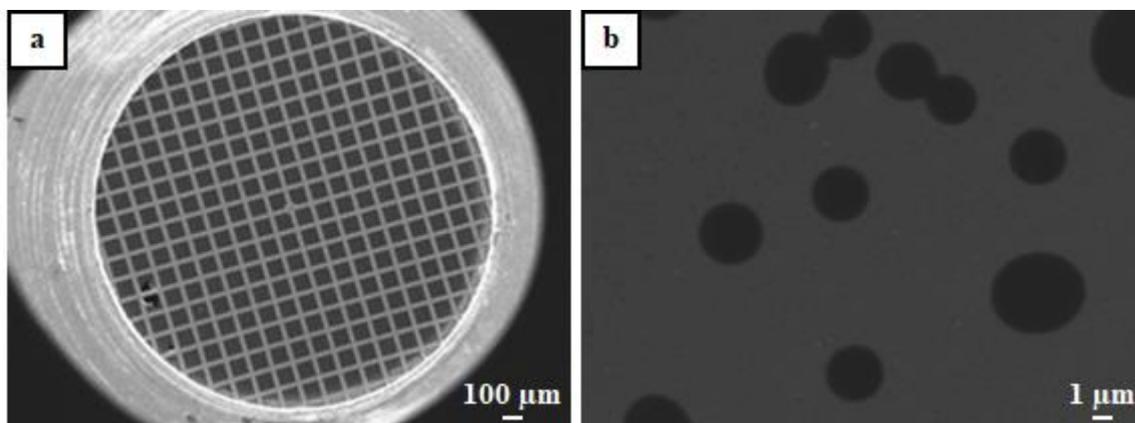


Figure 61 : Image (a) à un grossissement de x35 de la grille TEM vierge analysée lors du test de vérification de l'apport de glace par la chambre du microscope et (b) d'un zoom sur cette même grille, à un grossissement de x3500 sur le film de carbone Formvar[®] de la grille

II.2.b.ii. Vérification de la formation éventuelle de glace dans la chambre de cryo-préparation

La vérification de la chambre de cryo-préparation s'est déroulée d'une manière similaire à celle de la chambre du microscope. L'étape 2 (Figure 59) n'a également pas été réalisée. Une fois le

vide fait dans le "storage pot" contenant l'échantillon, il a été positionné sur la platine cryogénique laissée à température ambiante dans la chambre de cryo-préparation (sous vide secondaire). Cette platine a alors été refroidie pour passer de 20°C à -140°C. L'échantillon a ensuite été stabilisé à cette température pendant 1h avant d'être déplacé sur la platine cryogénique de la chambre du microscope. L'observation a été réalisée à la température de -140°C, avec une tension d'accélération de 15 kV, un courant de sonde de 300 pA et à une distance de travail de 10 mm.

Comme on peut le voir sur la Figure 62, on n'observe aucun point blanc (Figure 60). Il n'y a aucun cristal de glace visible sur la grille.

La "contamination" en glace visible ne provient donc pas d'une éventuelle humidité résiduelle dans la chambre de cryo-préparation. Il est donc vraisemblable que les artefacts de glace visible soient liés à l'étape de refroidissement dans l'azote pâteux (étape 2 - Figure 59).

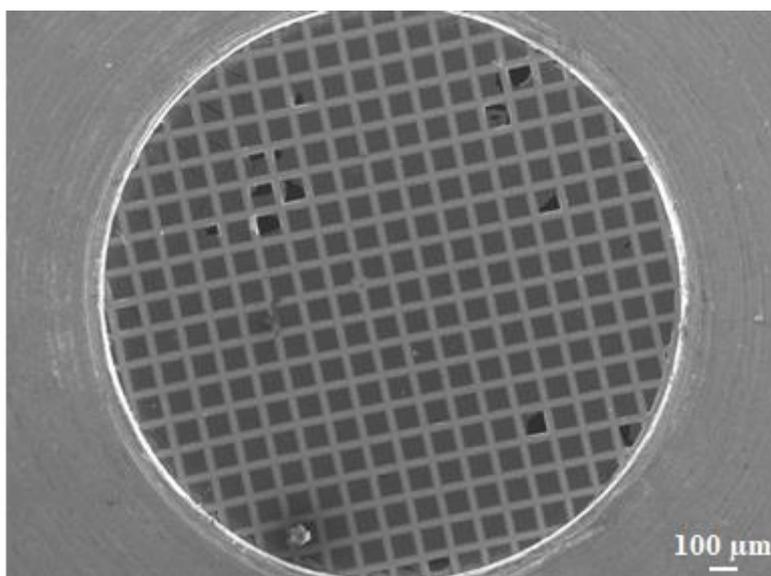


Figure 62 : Image de la grille TEM vierge utilisée lors du test de vérification de l'apport de glace par la chambre de cryo-préparation

II.2.b.iii. Vérification de la formation éventuelle de glace au sein du "slush pot"

Deux des trois possibilités de "contamination" en cristaux de glace ayant été écartées, il ne reste que l'étape durant laquelle l'échantillon est plongé dans l'azote liquide qui peut expliquer la présence de cette glace. L'échantillon a donc été préparé selon le protocole de cryo-préparation standard complet défini plus haut. Puis il a été observé, à la température de -140°C, avec une tension d'accélération de 15 kV, un courant de sonde de 300 pA et à une distance de travail de

10 mm. Cette fois-ci, on observe bien de petits cristaux de glace disséminés sur toute la grille (Figure 63). C'est donc bien durant l'étape de plongée de l'échantillon dans l'azote pâteux que les cristaux de glace visibles se forment.

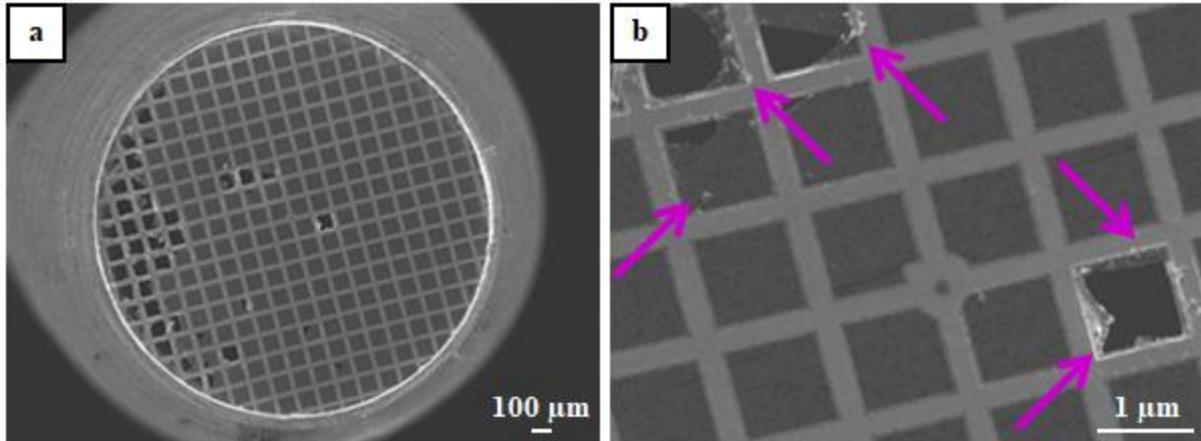


Figure 63 : Images (a) de la grille TEM vierge (x35) utilisée pour le test de vérification de l'apport de glace par le "slush pot" et (b) d'un zoom (x190) du film de carbone de la grille, présentant de nombreux cristaux de glace. Les flèches mauves identifient certains artefacts de glace visibles

II.2.b.iv. Modifications apportées au protocole standard de cryo-préparation

Le protocole standard de cryo-préparation, recommandé par le fabricant, la société QUORUM®, a donc été modifié en ce qui concerne la partie dite du "slushing" (plongée dans l'azote pâteux). Pour cela, une fois le "storage pot" placé au-dessus du "slush pot" contenant l'azote initialement liquide, un premier pompage est effectué jusqu'à obtention de l'azote pâteux à une pression d'environ 10^3 Pa. Ceci doit permettre d'éliminer l'humidité présente éventuellement dans le récipient avant le début du protocole. Puis, le pompage est arrêté et l'azote pâteux redevient liquide. On le laisse alors à l'état liquide quelques minutes, afin que la glace formée éventuellement lors du remplissage du "slush pot" puisse décanter au fond du récipient. En effet, l'azote liquide ayant été, même brièvement, au contact de l'air ambiant lors du remplissage, il a nécessairement capté un peu d'humidité et étant donné sa température extrêmement froide, cette humidité s'est vraisemblablement transformée en minuscules cristaux de glace au sein de l'azote liquide. Cette étape de "décantation" permet donc de faire tomber ces petits cristaux au fond du pot, afin d'obtenir un azote liquide en surface qui soit exempt de ces microcristaux. Ainsi, au bout de quelques minutes de décantation, un deuxième pompage est enclenché afin de reformer de l'azote pâteux et l'échantillon y est plongé, en prenant bien garde de le maintenir autant que possible en surface pour ne pas faire remonter par turbulence les petits cristaux de glace tombés au fond.

Cette modification du protocole nous a ainsi permis d'obtenir des échantillons cryo-préparés sans artefacts de glace visibles (Figure 64). En revanche, le signal d'oxygène continuait à augmenter au cours du temps, comme observé en Figure 55. Le protocole n'est donc pas encore optimal tel quel.

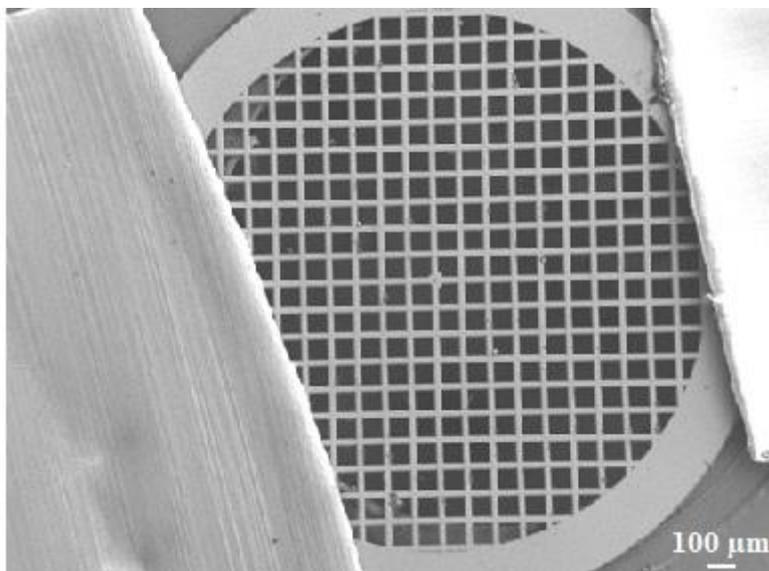


Figure 64 : Image à un grossissement de $\times 33$, d'une grille TEM vierge après le protocole de cryo-préparation modifié

II.2.c. Obtention d'un signal d'oxygène stable

Si nous sommes parvenus, grâce aux modifications apportées au protocole standard de cryo-préparation, à éviter la formation de microcristaux de glace à la surface de nos échantillons, ceux-ci contiennent encore, bien évidemment, de l'eau présente à l'état naturel (eau de cristallisation et d'hydratation), en quantités plus ou moins importantes, en fonction de la nature des composés présents, du caractère hygroscopique de certaines particules d'aérosol et enfin de l'humidité de l'air ambiant échantillonné.

Or, comme indiqué sur la Figure 59, le protocole standard de cryo-préparation des échantillons propose de refroidir les platines cryogéniques de la chambre de cryo-préparation et de la chambre du microscope à une température de -140°C . Si l'on se réfère au diagramme d'état de l'eau, en fonction de la température et de la pression, établi par [Murphy and Koop, 2005], d'après l'équation suivante, où P_{glace} représente la pression de formation de glace à la température T :

$$p_{\text{glace}} = e^{(9,550426 - \frac{5723,265}{T} + 3,53068 \ln(T) - 0,00728332T)}$$

(Équation 20)

À -140°C , l'eau se trouve dans la zone de condensation et est à l'état solide (Figure 65). *A priori*, la quantité de glace présente naturellement au sein de l'échantillon devrait alors être stable au cours du temps en l'absence de source extérieure d'humidité. Cependant, en raison de la chaleur induite par le faisceau électronique au cours des analyses, une petite partie de cette eau solide peut se sublimer et recondenser sur d'autres particules de l'échantillon, sur une zone plus froide à proximité immédiate. Ce phénomène de sublimation/recondensation expliquerait ainsi notamment l'évolution de l'aspect de surface de certaines particules, qui passe de lisse à rugueux au cours du temps (sels d'ammonium - Figure 56 et Figure 57), ainsi que l'évolution du signal d'oxygène.

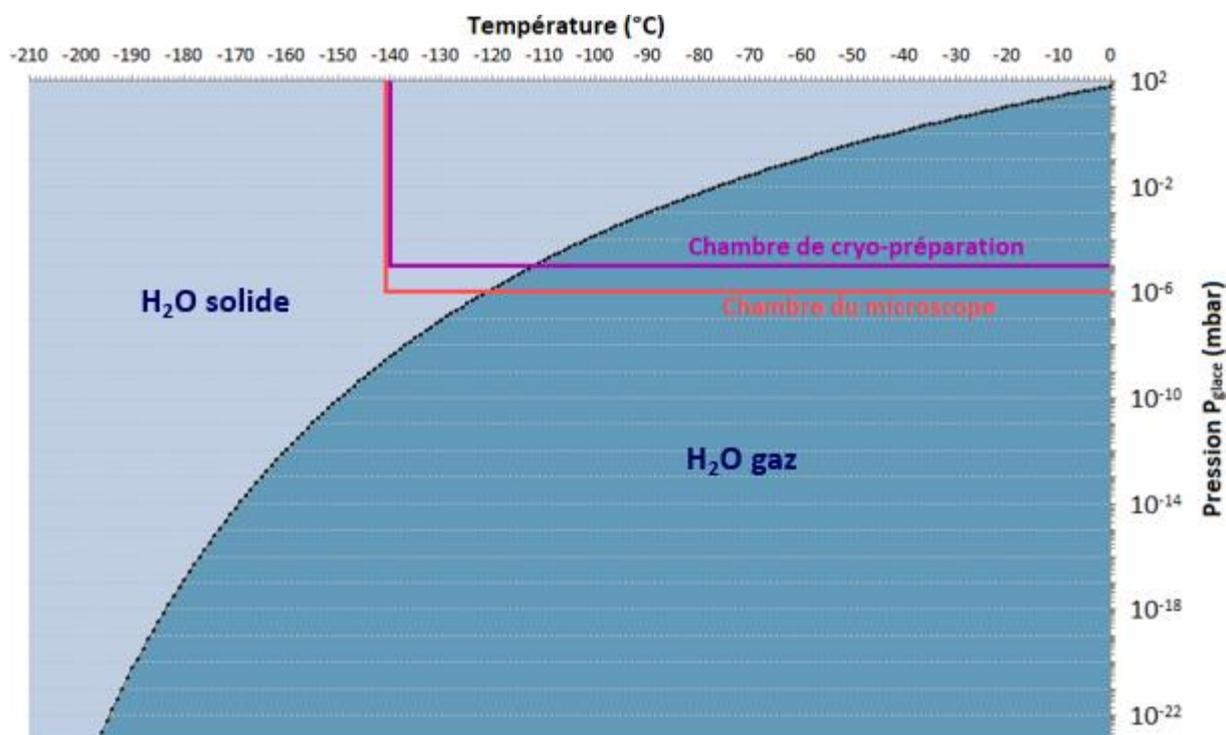


Figure 65 : Diagramme de phase de l'eau en fonction de la température et de la pression et conditions de cryo-observation par le protocole standard

L'idée a donc été de se placer dans des conditions correspondant à la zone de sublimation de la glace, mais proche de la courbe d'équilibre, afin d'éviter de dégrader les particules avec une sublimation trop importante. Les valeurs de pression dans la chambre de cryo-préparation et dans la chambre du microscope étant fixes, seules les températures de platine cryogénique pouvaient donc être modifiées.

Nous avons choisi des particules de chlorure de sodium, composé très hygroscopique, pour réaliser nos tests. Compte-tenu du niveau de vide nécessaire à l'obtention des images (compris entre 10^{-4} Pa et 10^{-5} Pa), il est apparu qu'une température de -100°C des platines cryogéniques du microscope d'une part et de la chambre de cryo-préparation d'autre part, pouvait constituer un bon compromis pour nos analyses. L'avantage de choisir la même température pour les deux platines est tout d'abord d'éviter de faire subir trop de changements de température à l'échantillon, ce qui risquerait de causer des dégradations. De plus, selon le diagramme de phase de l'eau (Figure 65), en travaillant à une telle température, l'échantillon se trouve bien dans la zone "H₂O gaz" mais proche de la courbe d'équilibre.

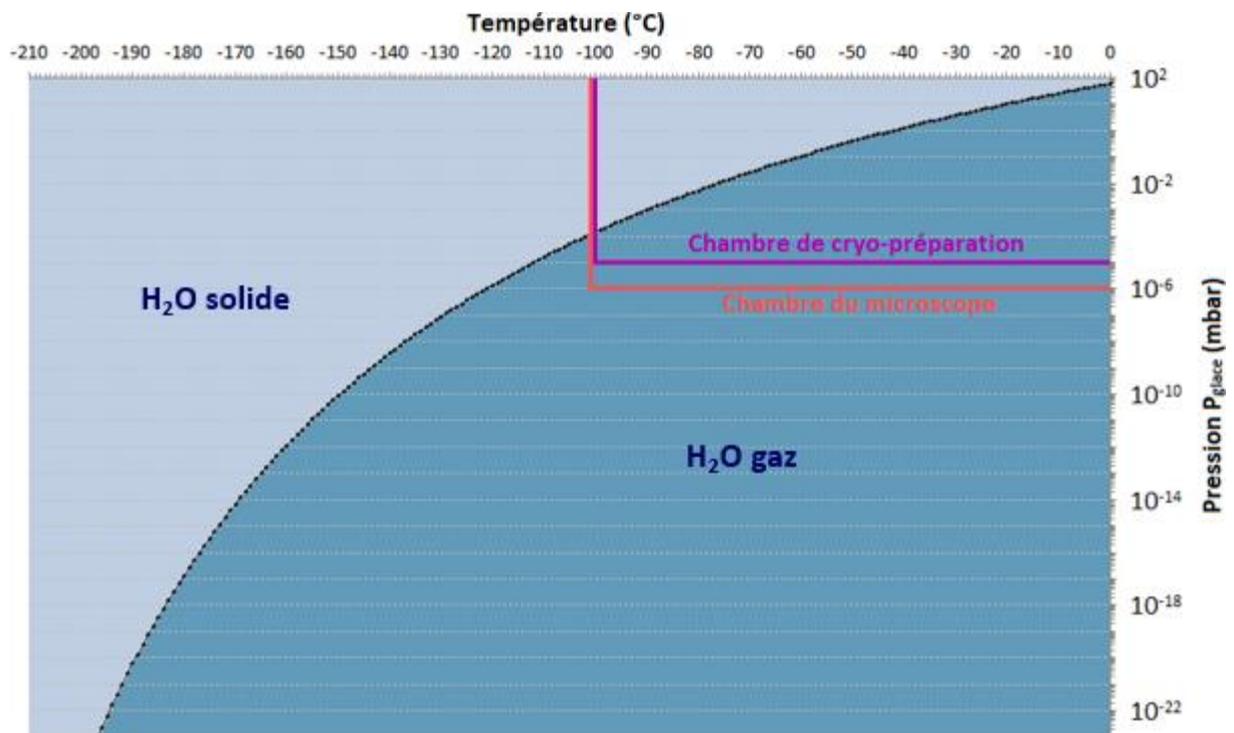


Figure 66 : Diagramme de phase de l'eau en fonction de la température et de la pression et conditions de cryo-observation par le protocole optimisé

Ainsi, comme le montre la Figure 67, le protocole optimisé nous permet de préparer des échantillons pour des analyses par cryo-microscopie avec un signal d'oxygène relativement stable au cours du temps (3h après son introduction dans la chambre du microscope) et sans artefact de glace visibles.

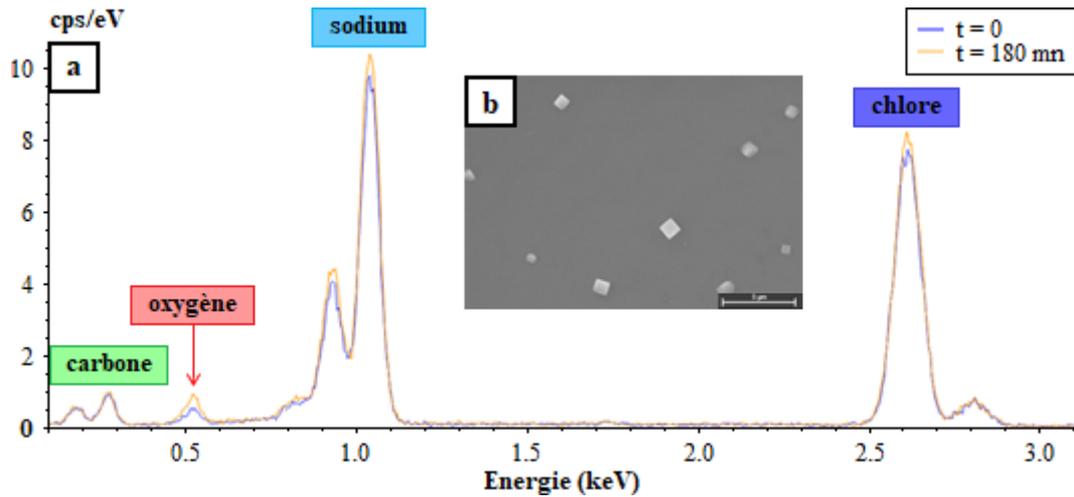


Figure 67 : (a) Spectres d'une particule de chlorure de sodium analysée après cryo-préparation avec le protocole optimisé à $t = 0$ et 3 heures plus tard. (b) Photo des particules de NaCl après un séjour de 3 heures dans la chambre du microscope

La Figure 68 présente une version schématisée du protocole de cryo-préparation tel qu'il est désormais utilisé.

Etape 1	Etape 2	Etape 3	Etape 4
$P = 10^1 \text{ Pa}$ $T_{\text{échantillon}} = 20^\circ\text{C}$	$P = 10^3 \text{ Pa}$ $-210^\circ\text{C} < T_{\text{échantillon}} < -196^\circ\text{C}$	$10^0 < P < 10^{-4} \text{ Pa}$ $T_{\text{échantillon}} = -196^\circ\text{C} \text{ à } -100^\circ\text{C}$ $T_{\text{platine}} = -100^\circ\text{C}$	$P = 9,6 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$ $T_{\text{échantillon}} = -100^\circ\text{C}$ $T_{\text{platine}} = -100^\circ\text{C}$
Vide primaire dans le "storage pot"	a) Storage pot placé au-dessus du slush pot contenant de l'azote liquide b) Pompage \Rightarrow formation d'azote pâteux c) Attente de quelques minutes pour laisser l'azote, redevenu liquide, décanter d) Second pompage \Rightarrow reformation d'azote pâteux e) Plongée de l'échantillon dans l'azote pâteux	Introduction de l'échantillon dans la chambre de cryo-préparation puis stabilisation de la température pendant 10 minutes	Transfert dans la chambre du MEB sur la platine cryogénique

Figure 68 : Schéma représentant les étapes de cryo-préparation, ainsi que les températures d'échantillon et les niveaux de vide associés, pour le protocole optimisé final. Les parties en rouge correspondent aux points du protocole initial qui ont été modifiés

III. Analyse de particules par cryo-SEM-EDX

Après optimisation du protocole de cryo-préparation, il est nécessaire de déterminer les conditions optimales d'analyse par microspectrométrie d'émission X (technique EDX) des

aérosols semi-volatils, objet principal de cette étude. En effet, bien que la cryo-microscopie permette de limiter les effets de "beam damage", elle ne les empêche pas. Ainsi, la dose d'électrons appliquée à l'échantillon pour acquérir le spectre EDX par cryo-microscopie sera un compromis entre le rapport signal/bruit de ce spectre EDX et la dégradation liée au "beam damage" observable par la décroissance de l'intensité du signal d'émission X au fil de la dégradation.

Une étude paramétrique sur particules modèles a donc été réalisée afin d'identifier la valeur optimale de courant de sonde ainsi que le temps d'acquisition spectrale idéal lors de l'analyse par spectrométrie EDX de particules modèles sensibles au faisceau électronique.

L'étude a été réalisée en deux temps. Dans un premier temps, l'optimisation a été réalisée sur des particules modèles de nitrate de potassium KNO_3 . Ce composé a été sélectionné au regard de son caractère ubiquitaire dans les aérosols (origine industrielle, automobile ou naturelle) et de son faible point de fusion (334°C à pression atmosphérique). Il est donc affecté de manière significative par le phénomène de dégradation sous le faisceau. Par analogie avec l'étude de [Schmied & Poelt \[2002\]](#) sur la dégradation de particules de sulfate de potassium par le faisceau électronique, nous nous attendons à ce que les nitrates soient dégradés et se volatilisent au cours de leur analyse, alors que le signal en émission X du potassium, élément beaucoup plus réfractaire, n'évoluera pas au cours du temps. Il est donc aisé pour ce composé de rendre compte du "beam damage" en observant l'évolution du rapport de l'intensité du signal N (en coups par seconde) sur celui de K dans différentes conditions d'acquisition des spectres. Par ailleurs, la quantification de l'azote pose toujours un problème lors de l'analyse par spectrométrie d'émission X, en raison de la forte absorption des fenêtres en polymère des détecteurs EDX, aux alentours de 0,4 keV, énergie qui correspond à la raie d'émission K_α de l'azote. Il est donc intéressant d'utiliser pour ce composé "test" une espèce le contenant. Dans un second temps, des particules de sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 ont été successivement analysées, en utilisant certaines combinaisons "courant de sonde - temps d'acquisition" identifiées à partir de l'analyse des particules de KNO_3 . L'objectif est ici de déterminer la combinaison idéale pour l'étude des composés les plus sensibles lors de l'analyse par microscopie électronique, composés souvent très abondants dans l'atmosphère au sein des aérosols secondaires.

II.1. Nitrate de potassium KNO₃

Pour cette étude, les particules de KNO₃ ont été analysées en mode automatisé et seules celles dont le diamètre était compris entre 300 et 500 nm ont été considérées, dans la mesure où, dans cette gamme de taille, la dose surfacique augmente exponentiellement lorsque la taille diminue, toutes choses égales par ailleurs (Figure 69). Ce sont donc ces particules qui seront potentiellement les plus affectées par le "beam damage". Afin d'être le plus exhaustif possible, les analyses ont été effectuées pour des courants de sonde compris entre 0,1 et 1 nA et des temps d'acquisition compris entre 1 et 20 s. Le Tableau détaille les valeurs de courant de sonde et de temps d'acquisition testés, ainsi que la valeur des paramètres fixés pour cette étude paramétrique.

Diamètre des particules (nm)	300 - 500
Température d'analyse (°C)	-100
Tension d'accélération (kV)	15
Distance de travail (mm)	10
Courants de sonde évalués (pA)	100 - 200 - 300 - 400 - 500 - 600 - 700 - 800 - 900 - 1000
Temps d'acquisition évalués (s)	1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6 - 7 - 8 - 9 - 10 - 15 - 20

Tableau 16 : Paramètres d'observation fixés et valeurs de courant de sonde et de temps d'acquisition utilisées pour l'étude paramétrique sur particules modèles de KNO₃

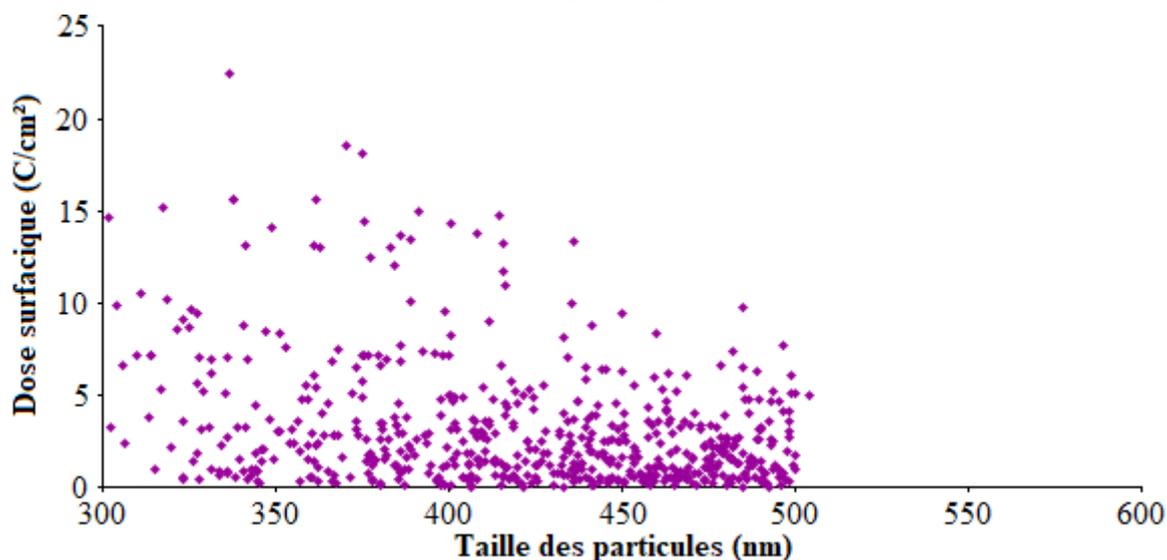


Figure 69 : Évolution de la dose surfacique en fonction de la taille

Pour un courant de sonde donné et pour chaque temps d'acquisition à évaluer, un groupe de cinq particules choisies de manière aléatoire, dans la gamme de taille 300-500 nm, a été analysé.

Afin de ne pas introduire un biais lié aux méthodes de quantification élémentaire souvent perfectibles pour les éléments légers, nous avons décidé de travailler ici sur les signaux bruts (intensités en coups par seconde) et non sur les concentrations atomiques que l'on pourrait en déduire.

Dans un premier temps, l'étude du rapport signal/bruit, correspondant à la raie d'émission K_{α} de l'azote, a été menée afin de repérer les rapports N/K pour lesquels le signal de l'azote est détectable. Considérant le fond continu élevé des spectres d'émission X dans la zone d'énergie de la raie K_{α} de l'azote et la forte absorption de cette raie par les fenêtres en polymère des détecteurs EDX, celle-ci se trouve dans une zone particulièrement bruitée par rapport au potassium. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes intéressés uniquement à l'évolution du rapport signal sur bruit de cet élément.

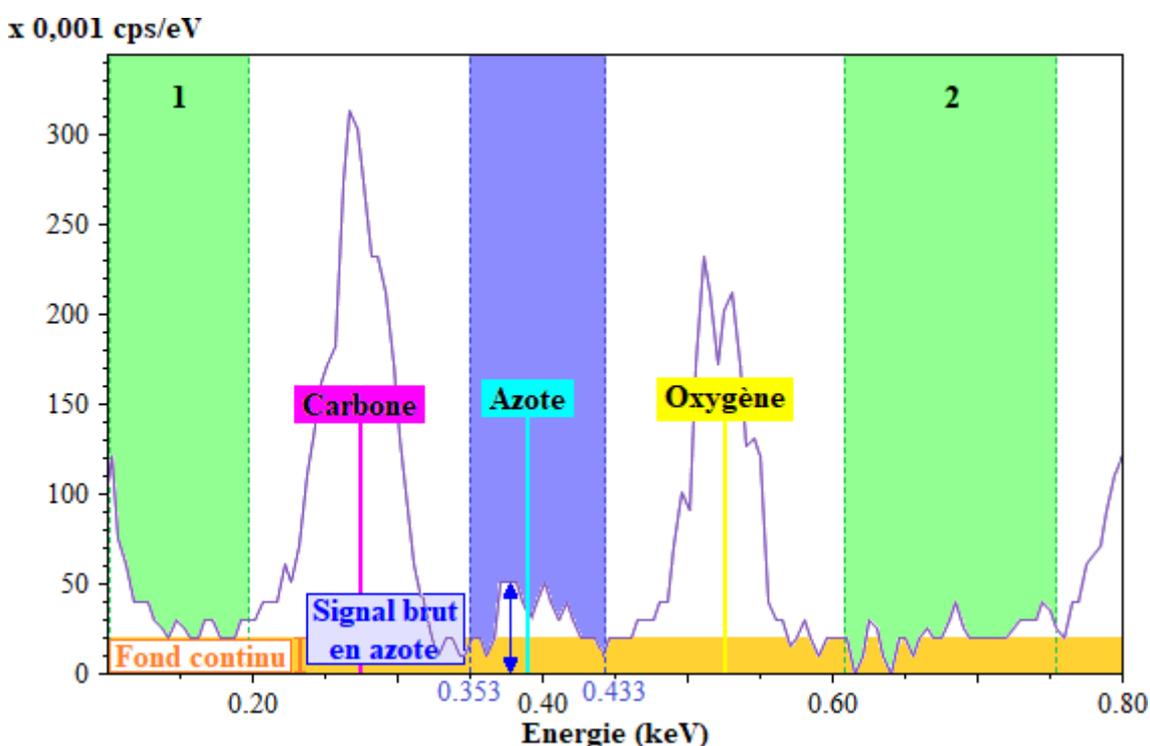


Figure 70 : Fenêtres énergétiques utilisées pour le calcul du rapport signal sur bruit de la raie d'émission K_{α} de l'azote

Ainsi, pour chaque particule analysée avec une combinaison de conditions testée, l'intensité maximale du signal obtenu dans la fenêtre d'énergie correspondant à la raie K_{α} de l'azote (entre 0,353 et 0,433 keV - zone bleue sur la Figure 70 est mesurée et correspond au "signal brut en azote". Afin d'obtenir un "signal net en azote", le fond continu est calculé pour chaque particule en faisant la moyenne des intensités enregistrées sur un intervalle d'énergie équivalent à environ 4 fois la largeur de la fenêtre énergétique de la raie K_{α} de l'azote et pris pour moitié dans une

zone d'énergies plus basses que la raie K_{α} de l'azote (entre 0,102 et 0,197 keV - zone verte 1 sur la Figure 70 et pour l'autre moitié dans une zone d'énergies plus élevées (entre 0,612 et 0,757 keV - zone 2 sur la Figure 70. Le "signal net en azote" est alors obtenu en soustrayant le fond continu moyen ainsi obtenu au "signal brut".

Enfin, le bruit moyen associé au signal brut d'azote de chaque particule est calculé en multipliant par 3 la valeur de l'écart-type correspondant aux intervalles de calcul du fond continu au niveau de la raie K_{α} de l'azote.

Lorsque le rapport signal sur bruit de l'azote est inférieur à 3, l'azote est considéré comme non détectable et le rapport N/K est amené à zéro.

La Figure 71 présente la proportion de particules ayant un rapport N/K détectable en fonction de la dose d'électrons en C/cm^2 .

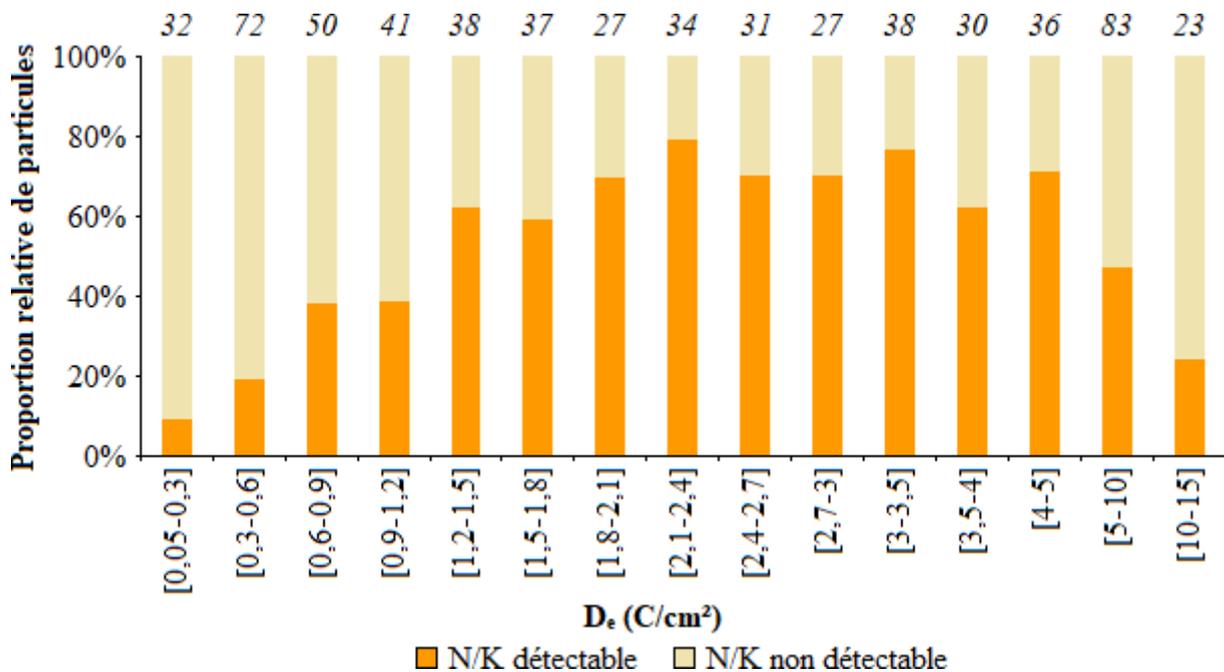


Figure 71 : Pourcentage de particules ayant un signal d'azote détectable en fonction de la dose surfacique d'électrons. Le nombre de particules analysées pour chaque classe de D_e est indiqué en haut de chaque histogramme

Comme attendu, la proportion de particules ayant un rapport N/K détectable est très variable en fonction de la dose surfacique. Néanmoins, l'optimum correspond à une dose comprise entre 1,2 et 5 C/cm^2 . Il conviendra donc de sélectionner un couple "courant de sonde - temps d'acquisition" correspondant à une dose comprise dans cet intervalle.

La Figure 72 présente l'évolution, en nombre de coups totaux, du rapport N/K en fonction de la dose surfacique d'électrons reçue par particule pour toutes les combinaisons "courant de

sonde-temps d'acquisition" étudiées. Seuls les rapports correspondant à un signal d'azote détectable sont présentés.

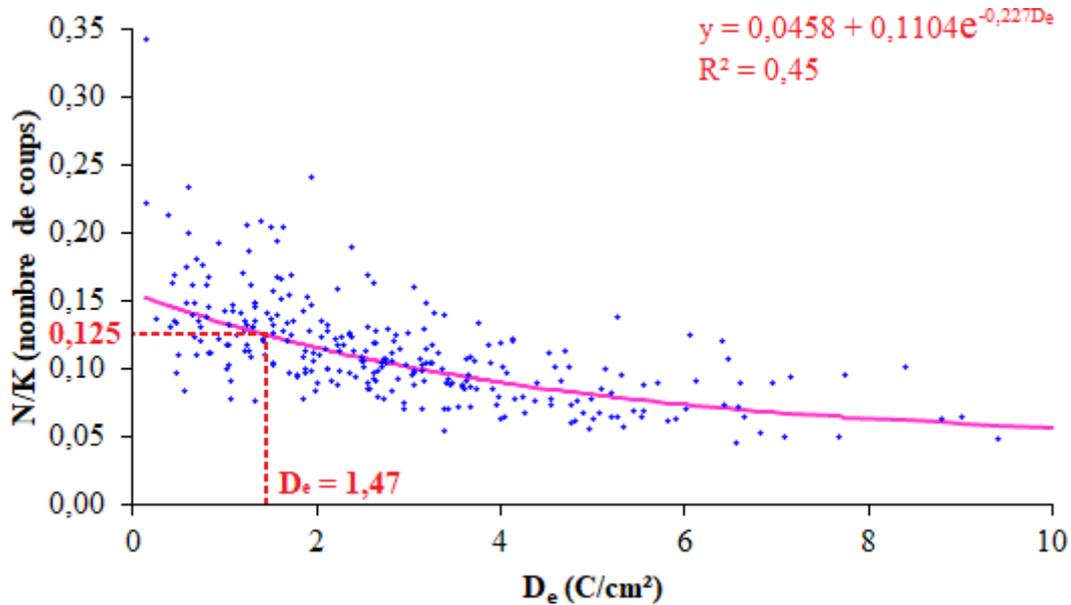


Figure 72 : Rapport du nombre de coups totaux de N sur K en fonction de la dose surfacique d'électrons (en C/cm²) pour différentes valeurs de courant de sonde et de temps d'acquisition

Si l'on se concentre sur les valeurs de N/K détectables, on constate une forte dispersion des données qui peut s'expliquer d'une part par une variabilité dans la densité et la morphologie des particules analysées, donc une variabilité du contact particule-substrat qui est responsable de l'écoulement des charges lors de l'analyse. D'autre part, la proximité plus ou moins importante des barreaux de cuivre de la grille MET par lesquels les charges s'évacuent peut également être responsable de cette variabilité du rapport N/K pour une dose surfacique d'électrons donnée. Nous avons cherché à déterminer la valeur de la dose critique D_e à partir de laquelle on considère que le "beam damage" subi par la particule est trop important pour aboutir à des analyses robustes. Nous considérons que cette dégradation correspond à une diminution de 20% du rapport N/K.

L'évolution du rapport N/K en fonction de la dose surfacique d'électrons peut être décrite par une fonction exponentielle dont l'équation est obtenue par ajustement des moindres carrés. Nous avons ainsi obtenu la fonction d'ajustement $f(x) = 0,0458 + 0,1104e^{-0,227D_e}$, représentée en mauve sur la Figure 72. La valeur maximale de N/K correspond ainsi à 0,156 ($D_e = 0$) et une diminution de 20% de cette valeur conduit à $N/K = 0,8 \cdot 0,156 = 0,125$ qui correspond à une valeur de dose critique égale à 1,47 C/cm². Cette valeur se situe bien dans la gamme de doses

surfaciques d'électrons aboutissant à un maximum de particules ayant un signal d'azote détectable (Figure 71).

Ainsi, des combinaisons "courant de sonde-temps d'acquisition" idéales ayant une valeur de dose proche de cette D_e critique, ont donc été sélectionnées et sont présentées dans le Tableau :

Courant de sonde - Temps d'acquisition spectrale	Dose moyenne d'électrons (C/cm²)	Diamètre moyen des 5 particules analysées (nm)	Nombre de particules avec N détectable	Rapport N/K moyen
300 pA - 7 s	1,34	453	3/5	0,11
300 pA - 8 s	1,60	444	5/5	0,14
400 pA - 6 s	1,92	424	3/5	0,13
500 pA - 5 s	1,91	413	2/5	0,23

Tableau 18 : Couples "courant de sonde-temps d'acquisition spectrale" sélectionnés correspondant à une valeur de dose proche de la dose critique et étudiés par la suite

Comme évoqué précédemment, parmi ces conditions correspondant aux rapports N/K les plus élevés (Tableau), nous recherchons celle(s) qui sont associées au rapport signal/bruit le plus élevé pour l'azote et avec une erreur absolue sur ce rapport la plus faible possible, erreur calculée comme suit :

$$\Delta \frac{N}{\text{bruit}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \text{signal}}{\text{signal}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \text{bruit}}{\text{bruit}}\right)^2}$$

(Équation 21)

Les résultats obtenus pour les couples "courant de sonde - temps d'acquisition" retenus sont présentés en Tableau 19.

300 pA / 6 s		300 pA / 8 s		500 pA / 5 s		400 pA / 6 s	
N/bruit	Δ (N/bruit)						
2,93	0,91 (31%)	4,91	1,21 (25%)	2,87	0,74 (26%)	4,38	1,49 (34%)

Tableau 19 : Valeurs du rapport N/bruit et des erreurs relatives et absolues associées pour les combinaisons "courant de sonde-temps d'acquisition" sélectionnés (5 particules sont analysées pour chacun de ces couples)

C'est la combinaison **300 pA/8s** qui aboutit au rapport signal sur bruit de l'azote le plus élevé avec l'erreur relative la plus faible (25%). Nous retiendrons donc ces valeurs de courant de sonde et de temps d'acquisition pour la suite de nos travaux.

II.2. Particules les plus sensibles

La seconde partie de cette étude paramétrique a consisté à réaliser, sur des particules de sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 , la même étude que celle effectuée sur KNO_3 . Compte-tenu du fait qu'elles possèdent des points de fusion sensiblement plus faibles à pression atmosphérique que le nitrate de potassium (334°C), soit 235°C pour $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et 170°C pour NH_4NO_3 , les particules de ces sels sont beaucoup plus sensibles au "beam damage" et on peut penser que la dose critique associée sera relativement plus faible. Pour rappel, la dose critique observée pour des particules de KNO_3 de diamètre compris entre 300 et 500 nm présente un optimum à $1,47 \text{ C/cm}^2$. Nous avons donc choisi de ne pas étudier les combinaisons "courant de sonde - temps d'acquisition" correspondant à des doses critiques supérieures à cette valeur car en toute logique, l'optimum sera plus bas pour les particules de sulfate d'ammonium et de nitrate d'ammonium. Par ailleurs, les études suivantes se focaliseront sur les courants de sonde de 300 pA, 400 pA et 500 pA (Tableau 17).

Diamètre des particules (nm)	300 - 500 pour $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / 500 - 1000 pour NH_4NO_3
Température d'analyse ($^\circ\text{C}$)	-100
Tension d'accélération (kV)	15
Distance de travail (mm)	10
Courants de sonde évalués (pA)	300 - 400 - 500
Temps d'acquisition évalués (s)	1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6 - 7 - 8 - 9 - 10 - 15 - 20

Tableau 17 : Paramètres d'observation fixés et valeurs de courant de sonde et de temps d'acquisition utilisées pour l'étude paramétrique sur particules modèles de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et NH_4NO_3

Du fait de l'extrême sensibilité au "beam damage" de l'azote et du soufre, le choix a été fait d'étudier l'évolution de ces éléments chimiques séparément dans le cas des particules de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et non pas de juger de l'évolution du rapport N/S en fonction de la dose d'électrons car sulfates et nitrates sont tous deux susceptibles de se décomposer sous l'effet du faisceau électronique. Il ne s'agit pas tant ici de regarder les valeurs obtenues dans l'absolu que leur évolution en fonction des conditions d'analyses choisies.

De la même manière que pour le nitrate d'ammonium, pour chaque particule analysée avec une combinaison de conditions testée, l'intensité maximale des signaux obtenus dans la fenêtre d'énergie de l'azote (entre 0,353 et 0,433 keV) et dans la fenêtre d'énergie du soufre (entre 2,278 et 2,348 keV) ont été identifiés et correspondent aux "signal brut en azote" et "signal brut en soufre" respectivement. Le fond continu a ensuite été calculé chacun de ces éléments en considérant notamment pour le soufre les fenêtres d'énergies comprises entre 0,612 et 0,757 keV d'une part et entre 2,603 et 2,698 keV d'autre part.

Le calcul du rapport signal sur bruit pour l'azote et le soufre a ensuite été réalisé de la même façon que pour les particules de KNO_3 et seuls les rapports signal sur bruit supérieurs à 3 sont considérés détectables, sinon le signal de l'élément considéré est ramené à zéro.

Les Figure 73 et Figure 74 présentent l'évolution de la proportion relative de particules de sulfate d'ammonium pour lesquelles le signal d'azote et le signal de soufre, respectivement, sont détectables, en fonction de la dose surfacique. S'il est difficile de dégager une conclusion claire à partir du graphique relatif à l'azote, on constate en revanche, d'après le graphique relatif au soufre, qu'il apparaît préférable de travailler à une dose comprise entre 0,6 et 1,5 C/cm^2 . Cette observation est par ailleurs tout à fait cohérente avec les conclusions tirées de l'étude des particules de nitrate de potassium.

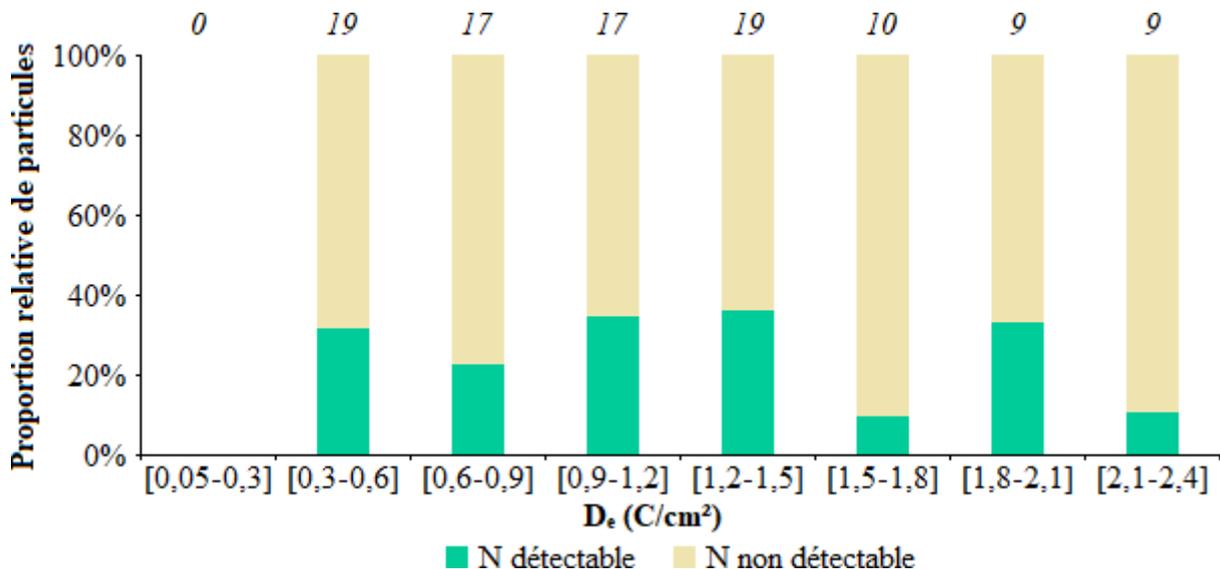


Figure 73 : Pourcentage de particules ayant un signal d'azote détectable en fonction de la dose surfacique d'électrons. Le nombre de particules analysées pour chaque classe de D_e est indiqué en haut de chaque histogramme

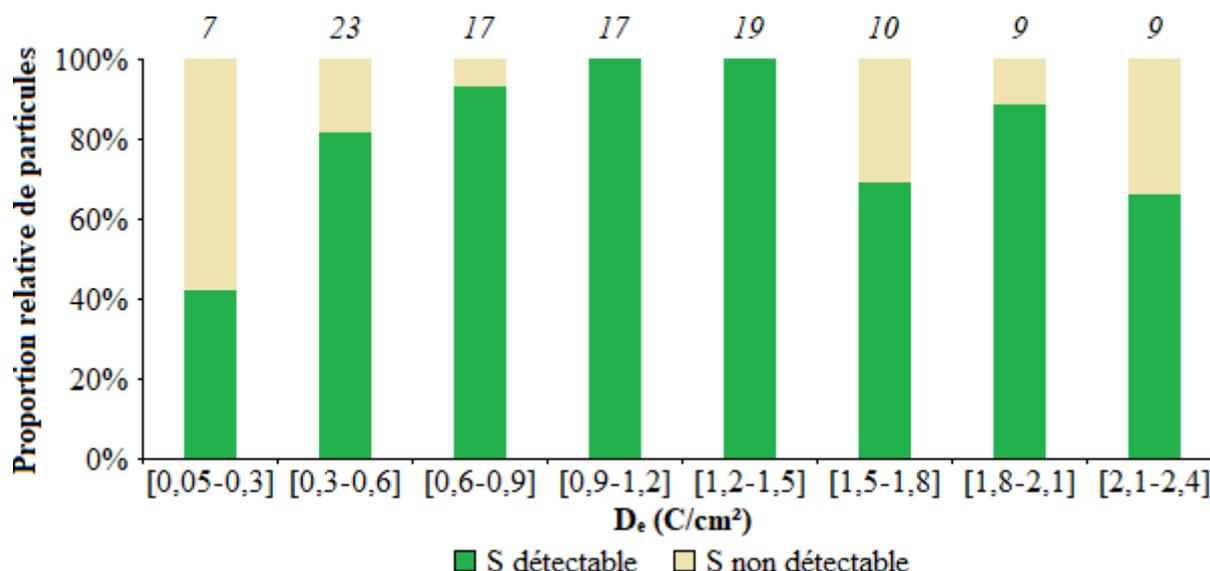


Figure 74 : Pourcentage de particules ayant un signal de soufre détectable en fonction de la dose surfacique d'électrons. Le nombre de particules analysées pour chaque dose D_e est indiqué en haut de chaque histogramme

Les Figure 75 et Figure 76 présentent l'évolution en nombre de coups des signaux d'azote et de soufre, respectivement, en fonction de la dose surfacique d'électrons pour les particules de $(NH_4)_2SO_4$ analysées avec des courants de sonde de 300 pA, 400 pA, 500 pA.

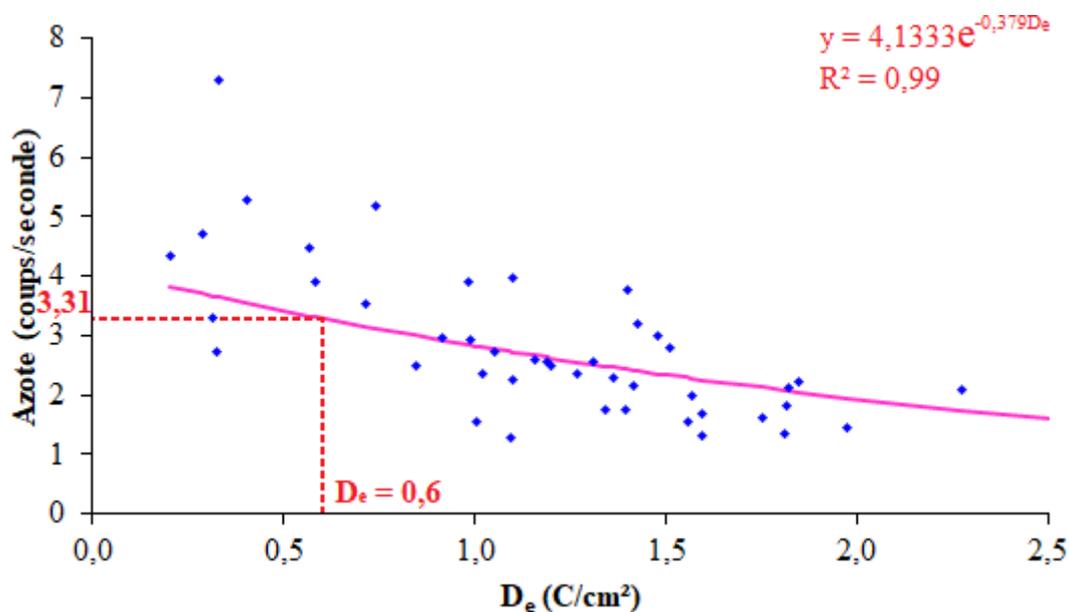


Figure 75 : Evolution en nombre de coups par seconde de la raie K_a de l'azote pour des particules modèles de sulfate d'ammonium en fonction de la dose surfacique d'électrons (en C/cm²), pour différents temps d'acquisition et courants de sonde

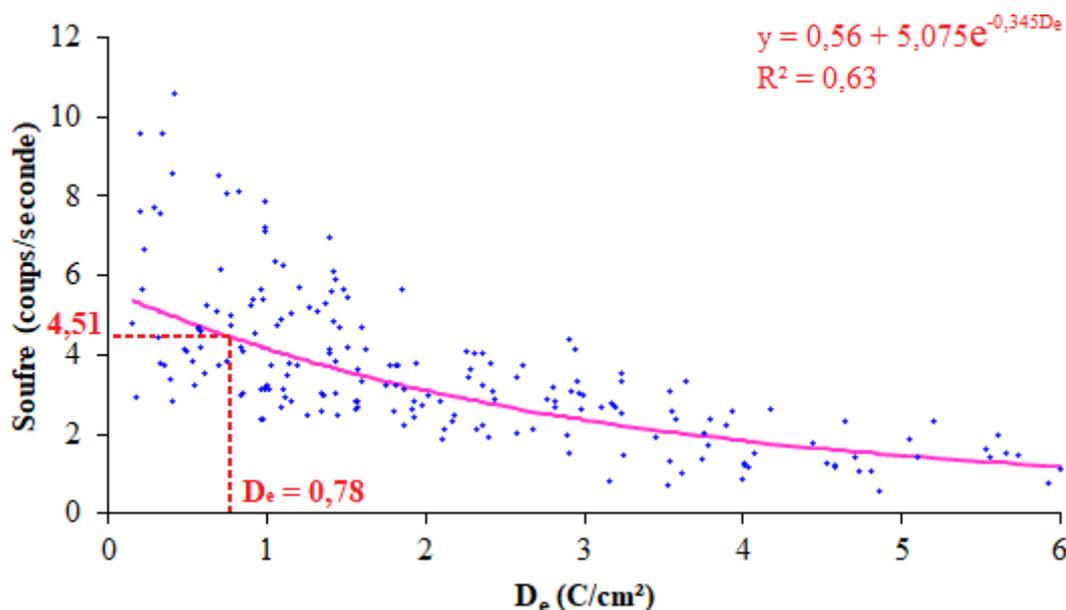


Figure 76 : Evolution en nombre de coups par seconde de la raie K_{α} du soufre pour des particules modèles de sulfate d'ammonium en fonction de la dose surfacique d'électrons (en C/cm^2), pour différents temps d'acquisition et courants de sonde

À l'aide des courbes exponentielles d'ajustement aux points obtenus pour chacun de ces éléments chimiques, nous avons déterminé, de la même manière que pour le nitrate de potassium, les doses critiques correspondant à une diminution de 20% des signaux enregistrés. Pour l'azote, la fonction d'ajustement obtenue est $f(x) = 4,1333e^{-0,379D_e}$, représentée en mauve sur la Figure 75. La valeur maximale de coups par secondes d'azote correspondant à $D_e = 0$ est de 4,13 et une diminution de 20% de cette valeur aboutit à 3,31 coups par seconde ($0,8 \times 4,13$), ce qui correspond à une valeur de dose critique égale à $0,6 C/cm^2$. Concernant le soufre, la fonction d'ajustement $f(x) = 0,56 + 5,075e^{-0,345D_e}$, représentée en mauve sur la Figure 76, nous a permis de calculer une dose critique égale à $0,78 C/cm^2$. En effet, on obtient la valeur maximale du signal de soufre pour $D_e = 0$ égale à 5,64 et une diminution de 20% de cette valeur aboutit à un signal de soufre de 4,51 coups par seconde ($0,8 \times 5,64$) qui équivaut à la valeur de dose critique obtenue. Ces deux valeurs sont bien en adéquation avec les observations faites sur la Figure 74.

De plus, comme attendu, les doses critiques sont plus faibles dans le cas du sulfate d'ammonium ($0,73 C/cm^2$ en moyenne pour l'azote et le soufre) que dans le cas du nitrate de potassium ($1,47 C/cm^2$). Il est cependant à noter que seules 30% des particules analysées présentent un signal d'azote détectable.

La méthodologie utilisée pour les particules de $(NH_4)_2SO_4$ de diamètre compris entre 300 et 500 nm a ensuite été appliquée à des particules de nitrate d'ammonium. Compte-tenu de la

difficulté d'obtenir des signaux d'azote détectables pour ce composé, nous avons sélectionné des particules légèrement plus grosses (entre 500 nm et 1 μm) que pour les deux composés précédents, mais en réalisant l'étude avec les mêmes combinaisons "courant de sonde - temps d'acquisition" utilisées pour le sulfate d'ammonium.

La Figure 77 présente la proportion relative de particules pour lesquelles le signal d'azote est détectable. Le nombre de particules dont le signal d'azote est détectable diminue très rapidement en fonction de l'augmentation de la dose et il apparaît que lorsque D_e dépasse 1 C/cm^2 , l'azote est détectable pour moins de 20% des particules. Cette observation est toutefois cohérente avec la conclusion obtenue à partir de l'étude de particules de sulfate d'ammonium pour lesquelles il a été montré que la dose critique pour la détection de l'azote dans ce composé est inférieure à 1 C/cm^2 .

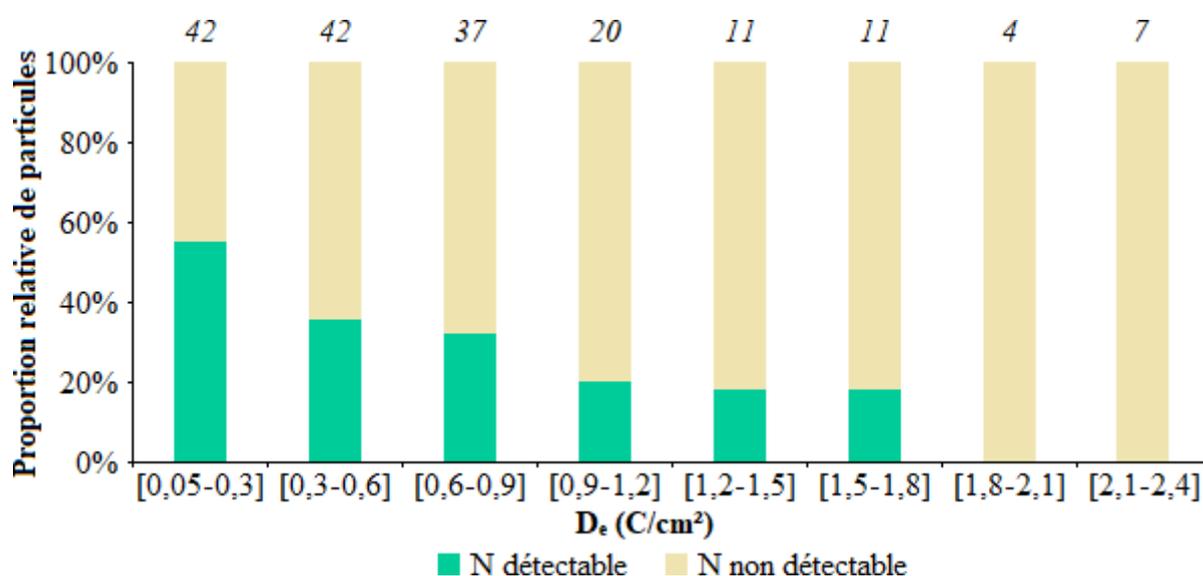


Figure 77 : Pourcentage de particules ayant un signal d'azote détectable en fonction de la dose surfacique d'électrons. Le nombre de particules analysées pour chaque classe de D_e est indiqué en haut de chaque histogramme

La Figure 78 présente l'évolution du signal d'azote détectable en nombre de coups par seconde en fonction de la dose surfacique d'électrons D_e . Compte-tenu de l'extrême fragilité du nitrate d'ammonium, le rapport signal sur bruit de l'azote a été considéré comme détectable lorsqu'il est supérieur à 2.

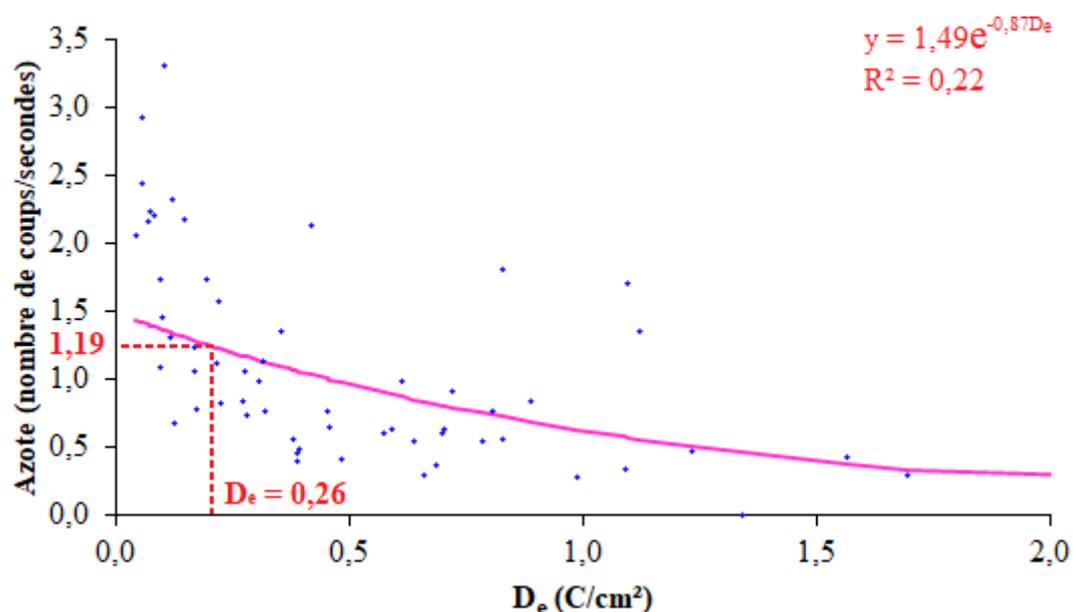


Figure 78 : Evolution en nombre de coups par seconde de la raie Ka de l'azote pour des particules de nitrate d'ammonium (de diamètre compris entre 300 et 500 nm) en fonction de la dose surfacique d'électrons (en C/cm²), pour différents temps d'acquisition et courants de sonde

D'après la courbe exponentielle d'ajustement en mauve, d'équation $f(X) = 1,49e^{-0,87D_e}$, nous obtenons une valeur critique de D_e égale à 0,28 C/cm² pour laquelle le signal d'azote en nombre de coups a diminué de 20%. Cette valeur, en adéquation avec les observations faites sur la Figure 78, de même qu'avec les conclusions tirées de l'étude des particules de (NH₄)₂SO₄. En outre, cette valeur est obtenue pour le combinaison "courant de sonde-temps d'acquisition" de 300 pA pendant 8 secondes.

Ces deux paramètres d'observations sont donc validés et seront utilisés dans la suite de notre étude pour l'étude des particules environnementales.

III. Détermination des conditions optimales de stockage des échantillons

Un autre point délicat de l'analyse des aérosols semi-volatils est d'être assuré de les analyser dans un état aussi proche que possible de celui dans lequel ils ont été échantillonnés. Tout d'abord, l'analyse des échantillons se fait rarement dans les quelques jours suivant le prélèvement et il est souvent nécessaire de les stocker sur de longues périodes. Il est alors indispensable de connaître la température idéale et la durée maximale de stockage avant altération de l'échantillon.

Dans ce but, deux tests de stockage de particules modèles de nitrate d'ammonium NH₄NO₃ ont été réalisés. Ce composé a été choisi en raison de sa très grande volatilité à température

ambiante. Les particules modèles ont ainsi été générées à partir d'une solution aqueuse de NH_4NO_3 à l'aide du nébuliseur TSI (modèle 3076).

Lors du premier test, les particules ont été prélevées par impaction en cascade sur quatre grilles de microscopie. La grille témoin a été analysée par cryo-microscopie tout de suite après impaction, les trois autres ont été stockées séparément pendant un mois dans une boîte de pétri placée dans un sachet en plastique hermétique : une à température ambiante dans un dessiccateur, une à $+4^\circ\text{C}$ et la dernière à -18°C .

Les particules témoins de NH_4NO_3 présentent une morphologie bien ronde et un aspect lisse (Figure 79), hormis quelques très grosses particules de taille supérieure à 10 microns, non représentatives de l'ensemble. De plus, leur distribution en taille présente un seul mode relativement large (Figure 83). La majorité des particules (plus de 98% de l'ensemble) a une taille comprise entre quelques dizaines de nanomètres et 5 microns, avec une distribution en taille centrée sur la classe $]0,5 - 1 \mu\text{m}]$.

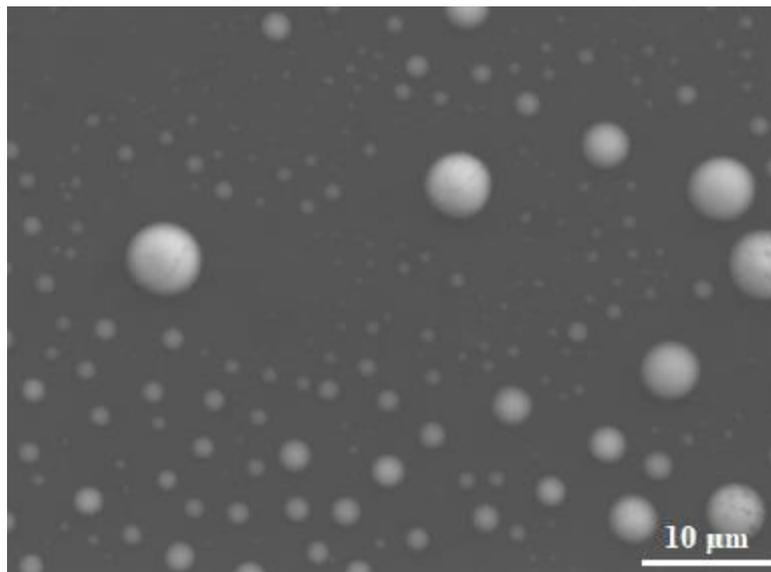


Figure 79 : Image de particules modèles de NH_4NO_3 de la grille témoin de la série 1 acquise par cryo-microscopie électronique à balayage (cryo-SEM), à une tension d'accélération de 15 kV, un courant de sonde de 300 pA et un grossissement de $\times 1900$

Au bout d'un mois, les trois autres grilles ont été analysées par cryo-microscopie.

La grille stockée à température ambiante montre une abondance de particules de NH_4NO_3 très faible par rapport à la grille témoin, suggérant une perte partielle par volatilisation et une évolution de leur morphologie. Elles ont pratiquement toutes perdu leur forme sphérique et la surface de certaines d'entre elles présente, à un grossissement de 2000, des craquelures ou des taches que l'on ne voyait pas sur les particules témoins (Figure 80a). L'augmentation du

grossissement permet de mettre en évidence de nombreuses craquelures invisibles à un grossissement plus faible (Figure 80b) et qui témoignent de l'altération du fait de son stockage à température ambiante.

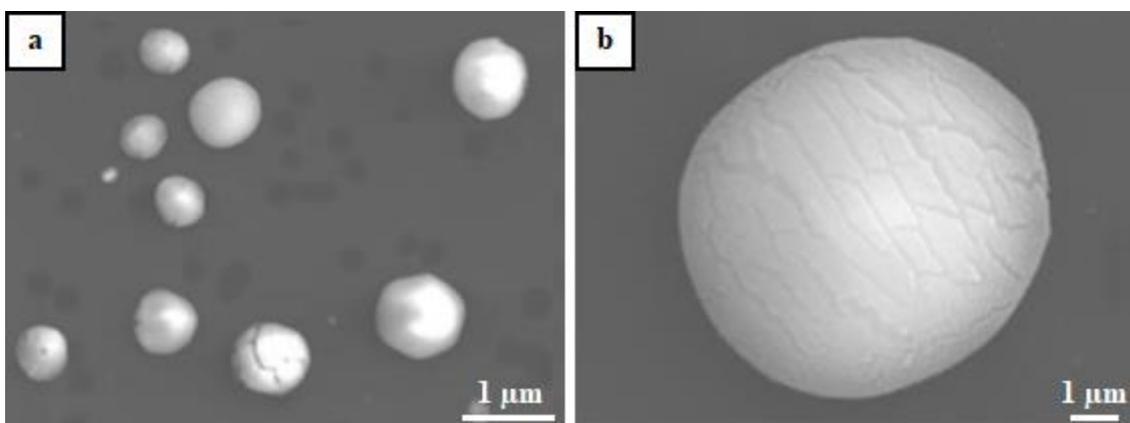


Figure 80 : Images après un mois de stockage (a) de particules modèles de NH_4NO_3 de la grille stockée à température ambiante acquises par cryo-microscopie électronique à balayage (cryo-SEM) à une tension d'accélération de 15 kV, un courant de sonde de 300 pA et un grossissement de $\times 2000$ et (b) d'un zoom sur une particule de la même grille acquise à un grossissement de $\times 10000$ cette fois-ci

Les observations de la grille stockée à $+4^\circ\text{C}$ et celle stockée à -18°C aboutissent au même constat : tout comme sur la grille témoin, on y retrouve des particules bien sphériques et dont la surface est lisse (Figure 81 et Figure 82).

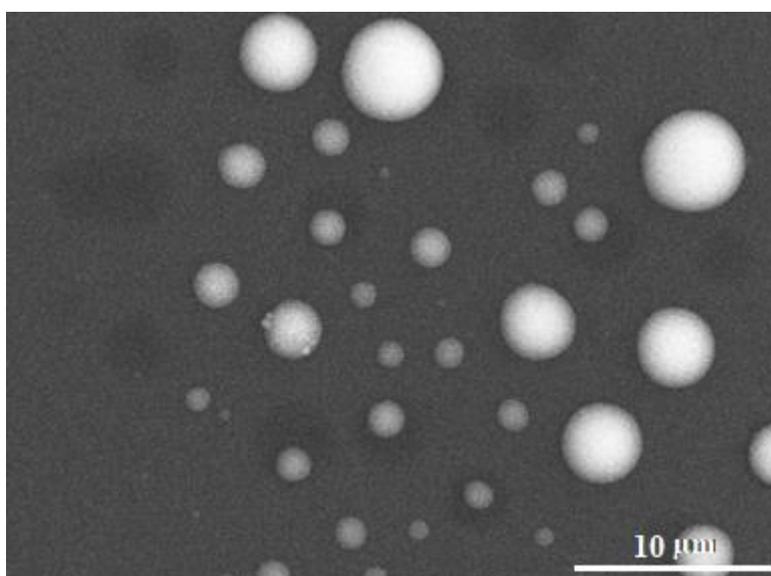


Figure 81 : Image de particules modèles de NH_4NO_3 de la grille stockée un mois à $+4^\circ\text{C}$ acquise par cryo-microscopie électronique à balayage (cryo-SEM), à une tension d'accélération de 15 kV, un courant de sonde de 300 pA et un grossissement de $\times 2500$

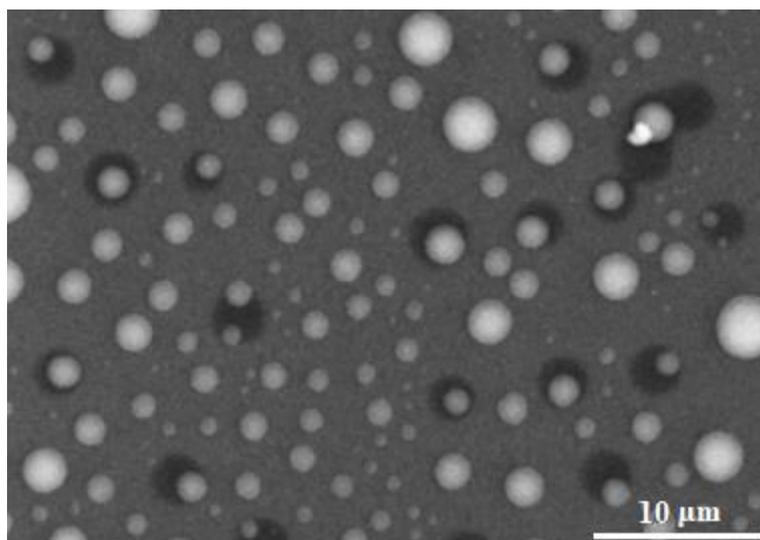


Figure 82 : Images de particules modèles de NH_4NO_3 de la grille stockée à $-18^\circ C$ acquise par cryo-microscopie électronique à balayage (cryo-SEM), à une tension d'accélération de 15 kV, un courant de sonde de 300 pA et un grossissement de x2500

De plus, les distributions en taille sont similaires à celle des particules de la grille témoin (Figure 79), à la différence de celles de la grille stockée à température ambiante.

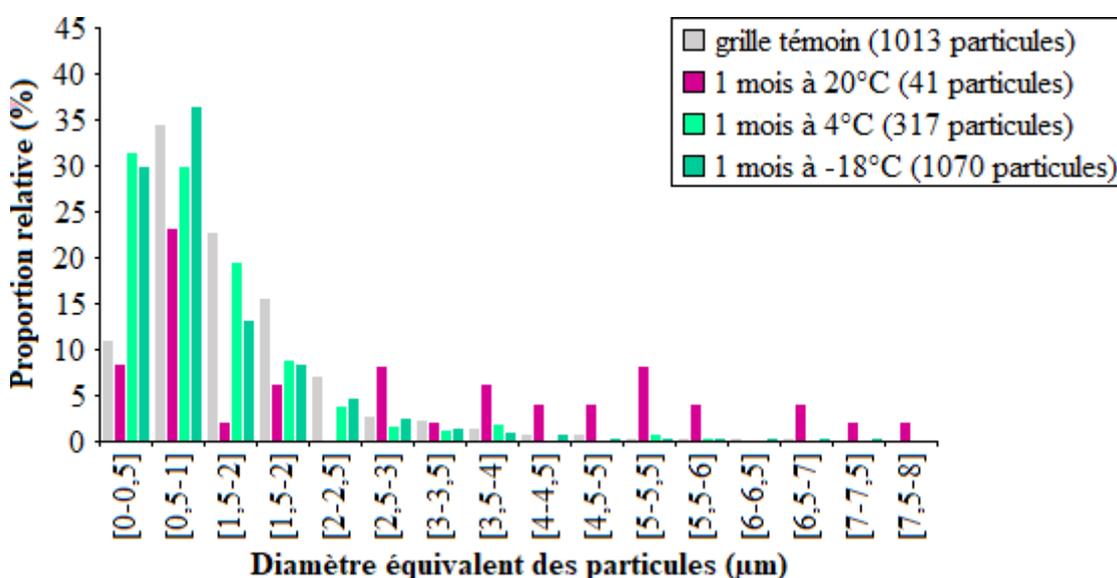


Figure 83 : Histogrammes représentant la distribution en taille des particules analysées sur la grille témoin et les grilles stockées à température ambiante, à $4^\circ C$ et à $-18^\circ C$ après un mois de stockage. Le nombre de particules analysées pour chaque température est indiqué entre parenthèses

L'analyse de cette première série de grilles a permis de mettre en évidence que le stockage de grilles de particules à température ambiante est fortement déconseillé pour garantir leur

intégrité. Pour un stockage d'un mois au maximum, le stockage peut être fait au réfrigérateur à 4°C ou bien au congélateur à -18°C.

Une seconde série de grilles, préparée de la même manière que la première, a été réalisée sur plusieurs mois afin d'identifier cette fois la température idéale de stockage des échantillons de terrain sur de plus longues périodes. Compte-tenu du fait qu'il est évident que le stockage à température ambiante est à proscrire, les grilles ont été stockées à 4°C et -26°C pendant deux et trois mois.

Tout comme pour la première série, la grille témoin montre des particules de morphologie sphérique et de surface bien lisse (Figure 82). Les particules de cette grille présentent un mode centré sur les diamètres compris entre 0,5 et 1 µm (Figure 85).

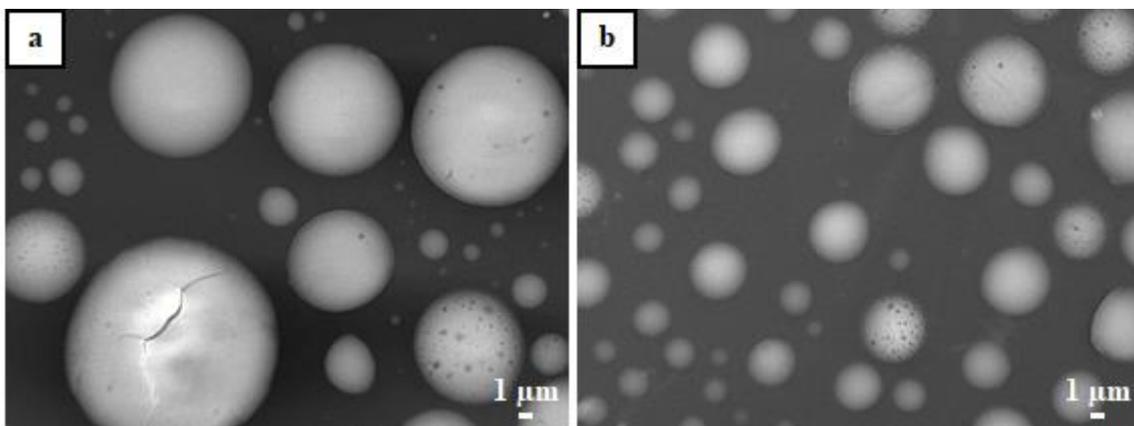


Figure 84 : Images de particules modèles de NH_4NO_3 de la grille témoin acquises par cryo-microscopie électronique (cryo-SEM), à une tension d'accélération de 15 kV, un courant de sonde de 300 pA et un grossissement de $\times 3000$

Les grilles stockées à 4°C ont été analysées deux et trois mois après impaction.

Au bout de deux mois, on constate que la distribution granulométrique des particules est semblable à celle de la grille témoin (Figure 84). On pourrait donc penser que cette température de stockage est suffisante pour conserver les particules volatiles. Cependant, une observation plus fine de l'aspect des particules montre qu'elles présentent une morphologie moins sphérique et une surface pas toujours très lisse. Les petites particules que l'on observe semblent donc être plutôt des résidus de grosses particules dégradées depuis impaction que des petites particules conservées (Figure 85).

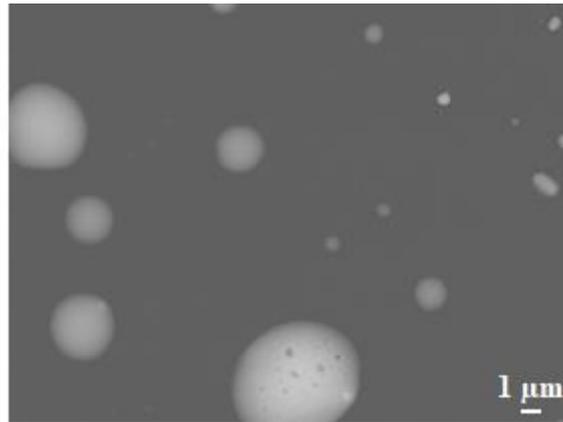


Figure 85 : Image de particules modèles de NH_4NO_3 de la grille stockée deux mois à 4°C acquise par cryo-microscopie électronique à balayage (cryo-SEM), à une tension d'accélération de 15 kV, un courant de sonde de 300 pA et un grossissement de $\times 3700$

Ceci est confirmé par le fait que les grilles stockées à cette température et analysées au bout de trois mois ne contiennent plus aucune particule.

De la même manière que pour celles stockées à 4°C , les grilles stockées à -26°C ont été analysées après avoir été stockées deux puis trois mois.

Là encore, la distribution granulométrique des particules est similaire à celle de la grille témoin avec un mode centré sur les diamètres compris entre 0,5 et $1\ \mu\text{m}$ (Figure 88). De plus, contrairement aux particules stockées à 4°C , celles-ci présentent une morphologie bien sphérique et une surface lisse, même les plus petites (Figure 86), ce qui confirme qu'il s'agit bien des particules impactées deux mois plus tôt et non pas des résidus de grosses particules.

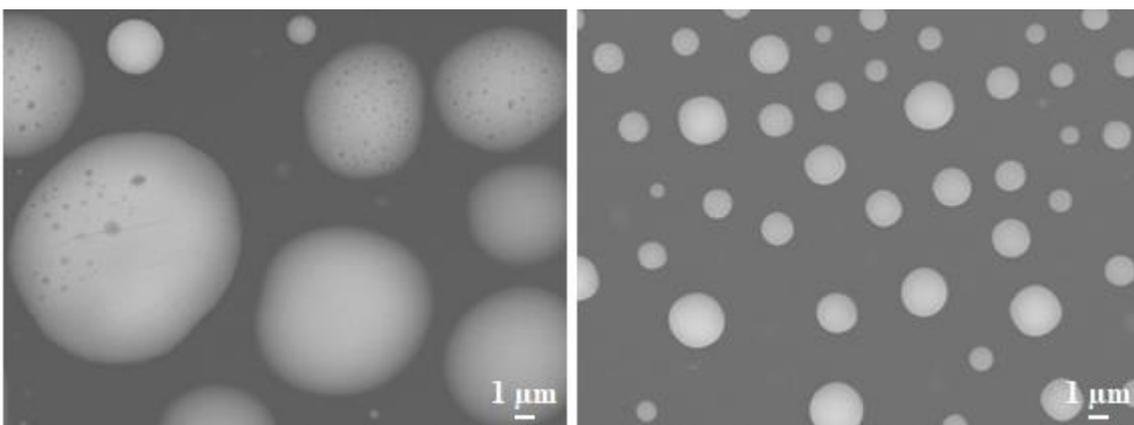


Figure 86 : Images de particules modèles de NH_4NO_3 de la grille stockée deux mois à -26°C acquises par cryo-microscopie électronique à balayage (cryo-SEM), à une tension d'accélération de 15 kV, un courant de sonde de 300 pA et un grossissement de $\times 4000$

Les observations et mesures faites à deux mois se confirment au bout de trois mois (Figure 87 et Figure 88).

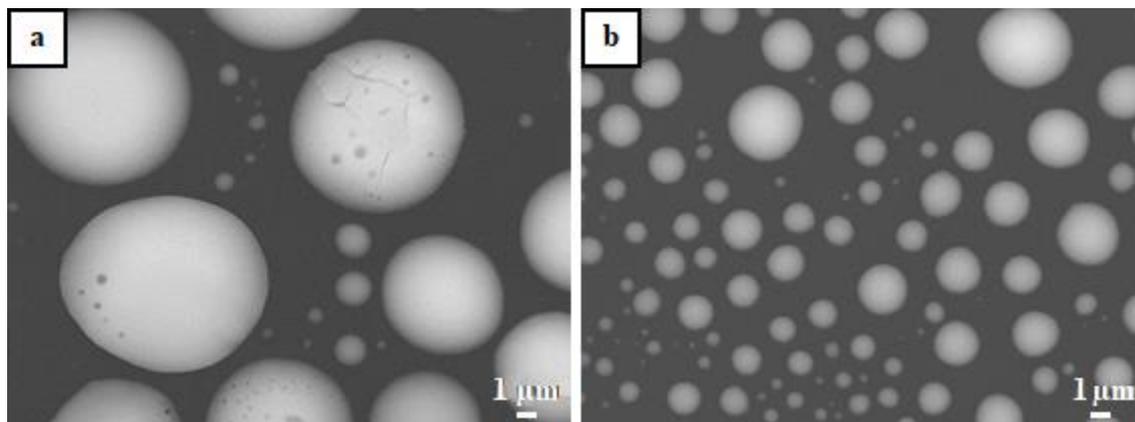


Figure 87 : Images de particules modèles de NH_4NO_3 de la grille stockée trois mois à -26°C acquises par cryo-microscopie électronique à balayage (cryo-SEM) à une tension d'accélération de 15 kV, un courant de sonde de 300 pA et un grossissement de $\times 4000$

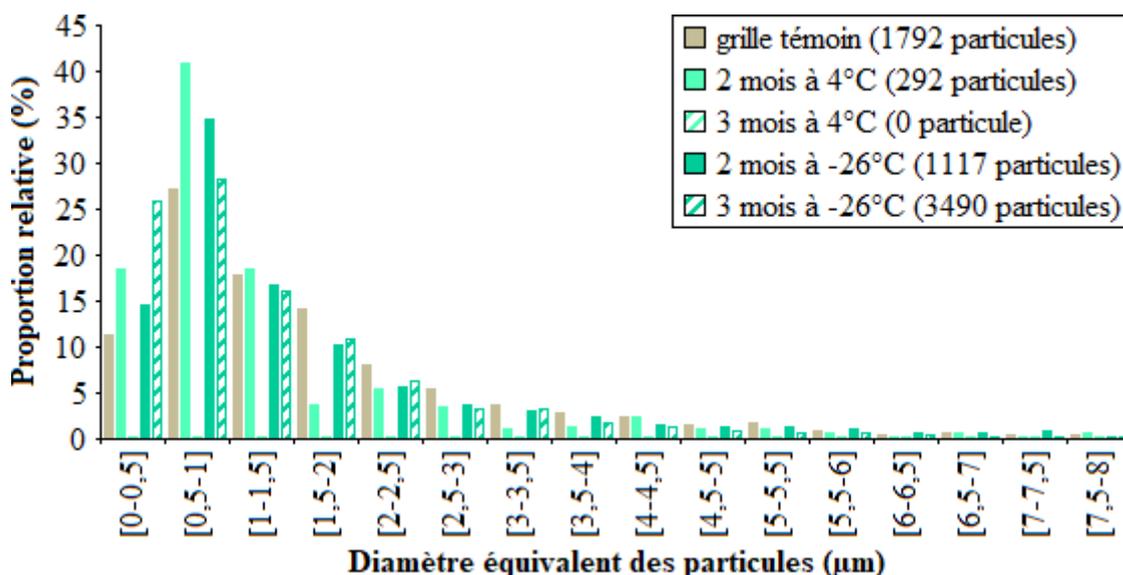


Figure 88 : Histogrammes représentant la distribution en taille des particules analysées sur la grille témoin, les grilles stockées à 4°C pendant deux et trois mois, les grilles stockées à -26°C pendant deux et trois mois. Le nombre de particules analysées pour chaque température de stockage est indiqué entre parenthèses

En conclusion, la température idéale pour un stockage de plusieurs mois de particules environnementales doit donc être au minimum de -18°C afin de garantir leur intégrité structurale et chimique. En revanche, pour une conservation de courte durée (jusqu'à un mois), elles peuvent tout à fait être stockées à 4°C .

IV. Validation de la méthodologie d'analyse de particules atmosphériques par cryo-microscopie en mode automatisé

Afin de valider la méthodologie d'analyse des particules atmosphériques par cryo-microscopie électronique à balayage en mode automatisé élaborée, deux grilles MET contenant des particules PM₁₋₁₀, prélevées simultanément à Armbouts-Cappel au sud-est de Dunkerque le 4 juillet 2017, ont été analysées par MEB-EDX : l'une à température ambiante et l'autre dans les conditions de cryo-microscopie. L'objectif est de montrer que l'analyse par cryo-microscopie permet d'obtenir une plus grande quantité d'informations sur l'échantillon que lorsque celui-ci est analysé à température ambiante.

Le Tableau 18 présente les conditions opératoires utilisées lors de l'analyse de l'échantillon (a) à température ambiante et (b) par cryo-microscopie, ainsi que le nombre de particules analysées dans chacun des cas. Il convient de mentionner que dans chaque cas, la grille a été examinée entièrement afin d'analyser 100% des particules visibles. Le plus grand nombre de particules analysées à température ambiante est seulement le fruit du hasard : cette grille a été moins abîmée durant l'impaction et lors de sa manipulation.

	Cas a	Cas b
Température d'analyse	20°C	-100°C
Plasma cleaner	oui	non
Tension d'accélération	15 kV	15 kV
Courant de sonde	300 pA	300 pA
Distance de travail	10 mm	10 mm
Nombre de particules	986	395

Tableau 18 : Nombre de particules et conditions opératoires utilisées pour l'analyse de l'échantillon d'Armbouts-Cappel prélevé le 4 juillet 2017 et analysé (a) à température ambiante et (b) par cryo-microscopie

Dans le cas a, la grille échantillonnée a été "décontaminée" dans la chambre du microscope, préalablement à son analyse en mode automatisé, grâce à l'utilisation d'un plasma à oxygène (plasma cleaner) pendant 8 minutes.

Dans le cas b, l'autre grille échantillonnée sur le même étage d'impaction a été analysée dans les conditions cryo selon le protocole optimisé décrit précédemment (Chapitre 2 §II.2).

Les résultats d'analyse chimique élémentaire ont été traités par Classification Hiérarchique Ascendante selon la méthodologie décrite dans le Chapitre 2 §II.4. La Figure 89 présente la proportion relative des grands types de particules identifiés dans chacun des cas.

En premier lieu, on constate qu'il y a plus de types de particules identifiés dans les conditions cryo qu'à température ambiante (7 contre 5). Cette première observation montre d'ores et déjà que la cryo-microscopie permet d'obtenir plus d'informations que l'analyse à température ambiante.

Ainsi, on retrouve dans les deux cas des particules métalliques (30% et 33% à température ambiante et en conditions cryo, respectivement), des particules minérales (17% et 19% à température ambiante et en conditions cryo, respectivement) et des particules carbonées (17% et 14% à température ambiante et en conditions cryo, respectivement) en proportions similaires. On constate la présence de suies en proportion plus importante lors de l'analyse à température ambiante (cas a) qu'en mode (5% contre 1%). Il en va de même pour les particules mixtes de NaCl/NaNO₃ présentes à 31% dans le cas a et à 24% dans le cas b. Enfin, on remarque, uniquement dans les conditions cryo, la présence de particules carbonées âgées (c'est-à-dire enrichies en oxygène par rapport aux particules carbonées jeunes) et la présence de particules de nitrate d'ammonium NH₄NO₃.

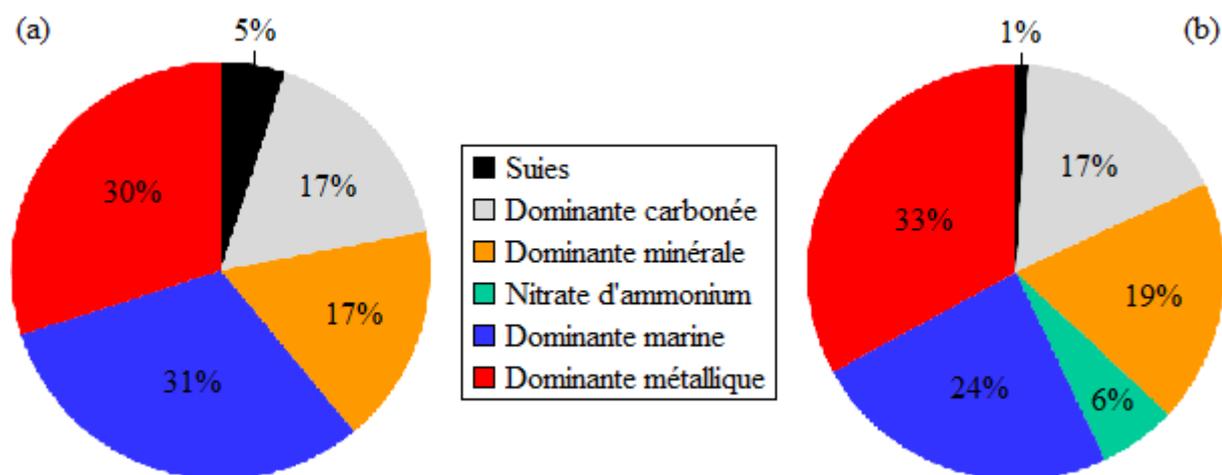


Figure 89 : Proportions relatives des grands types de particules de diamètre compris entre 1 et 0 µm identifiés sur l'échantillon prélevé à Armbouts-Cappel le 4 juillet 2017 et analysé (a) à température ambiante et (b) par cryo-microscopie

Ainsi, l'analyse par cryo-microscopie permet d'identifier des particules homogènes constitués de composés semi-volatils, comme en témoigne la présence de particules de NH₄NO₃.

La troisième information remarquable est la présence de particules carbonées âgées uniquement lors de cryo-observations. Il est fort probable que la grille analysée dans l'étape a en contenait, puisque les deux grilles ont échantillonné la même masse d'air. En revanche, malgré l'utilisation du plasma cleaner, il est probable qu'une grande partie des particules analysées dans le cas a ait subi un "charbonnage" à cause du faisceau électronique, c'est-à-dire que leur pourcentage massique en carbone augmente durant l'analyse. Dès lors, les particules carbonées âgées s'enrichissent "artificiellement" en carbone durant leur analyse et se retrouvent alors classées parmi les particules carbonées jeunes car leur pourcentage massique en carbone est alors devenu plus important que celui de l'oxygène.

De la même manière, c'est probablement le même phénomène qui explique la proportion plus importante en particules de suies dans le cas a (5%) par rapport au cas b (1%). En effet, les particules contenant entre 50% et 80% en masse de carbone sont classées comme particules carbonées et celles contenant plus de 80% en masse de carbone comme suies. Or, si des particules carbonées subissent également un "charbonnage" au cours de leur analyse et qu'elles contiennent au départ déjà près de 80% en masse de carbone, elles se retrouvent alors avec un pourcentage massique "apparent" en carbone supérieur à 80% en masse et sont alors été identifiées comme particules de suies.

Ceci montre un autre intérêt de l'analyse par cryo-microscopie : pouvoir obtenir une meilleure quantification de la fraction massique de carbone au sein des particules analysées individuellement.

Outre le fait de démontrer sur un cas pratique l'intérêt de l'analyse par cryo-microscopie, cette étude comparative nous permet de valider notre méthodologie d'analyse des particules environnementales qui a par la suite été appliquée sur des échantillons collectés lors d'une campagne de terrain et dont les résultats sont présentés dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

Caractérisation physico-chimique et étude du vieillissement des particules inorganiques urbano-industrielles

I. Description des sites d'étude

Un des objectifs de ce travail de thèse est l'étude du vieillissement des particules inorganiques industrielles en milieu urbain, dans le but notamment de mieux appréhender l'impact réel de cette catégorie particulière d'émissions en matière de santé publique. Pour ce faire, une campagne de mesures a été réalisée au mois de juillet 2017 dans la zone industrielle ouest-dunkerquoise et dans sa périphérie (Figure 90). Les particules ont été collectées au même point "source" (commune de Fort-Mardyck), à proximité immédiate du plus important complexe sidérurgique du littoral de la Mer du Nord et à des sites récepteurs en zone péri-urbaine, choisis en fonction de la direction du vent le jour des mesures, afin d'être sous l'influence directe des émissions industrielles, après leur survol de la zone urbaine et de zones industrielles périphériques (Figure 90).

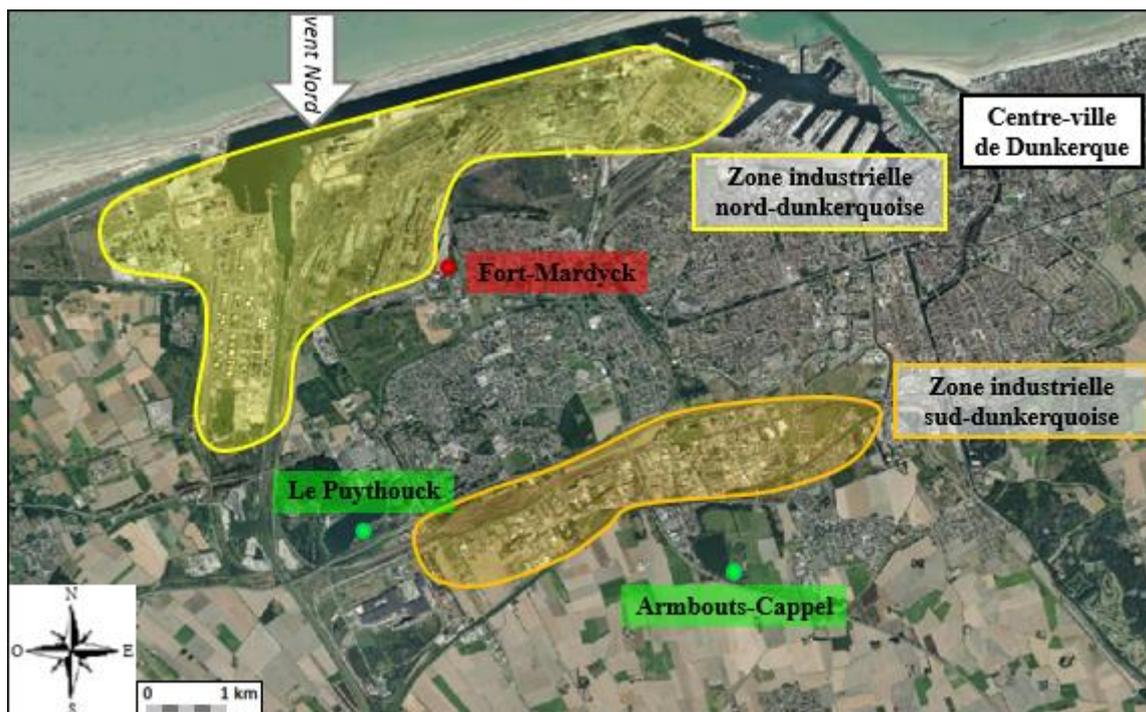


Figure 90 : Carte de l'agglomération de Dunkerque et localisations géographiques de la zone industrielle de l'ouest dunkerquoise (site source) et des sites récepteurs d'Armbouts-Cappel et du Puythouck

Le Tableau 19 présente les créneaux horaires de prélèvements durant la campagne de mesures, les sites de prélèvements correspondants ainsi que les conditions météorologiques rencontrées. On constate que l'humidité relative a légèrement baissé entre le 4 et le 5 juillet 2017, ce qui pourrait être à l'origine de réactions en phase aqueuse plus importantes le 4 juillet 2017 alors que la température plus élevée le 5 juillet 2017 pourrait favoriser les réactions d'oxydation et de condensation par rapport à la veille. L'ensemble des mesures et échantillonnages a été réalisé au niveau du sol, à une hauteur d'environ 2,50 m.

Date	Heures de mesures (locales)	Secteur de vent	Température (°C)		Humidité relative (%)	
			min	max	min	max
04/07/2017	13h30 - 16h45	Nord/Ouest	20,4	22,7	53	65
05/07/2017	12h35 - 15h35	Nord	22,5	23,8	46	53

Tableau 19 : Caractéristiques et données météorologiques des journées de mesures obtenues avec la station météorologique portable installée sur le toit de la Station Mobile Atmosphérique (UMA) du LPCA

II. Conditions météorologiques et granulométrie des particules collectées

II.1. Journée du 4 juillet 2017

Lors de la première journée de mesures, le 4 juillet 2017, les vents dominants étaient de secteur nord-ouest (Figure 91). Le choix a donc été fait de nous positionner au lac d'Armbouts-Cappel, situé au sud-est de la principale zone industrielle de dunkerquoise. Il s'agit d'un site plutôt rural mais proche d'un axe autoroutier très fréquenté (Autoroute A16).

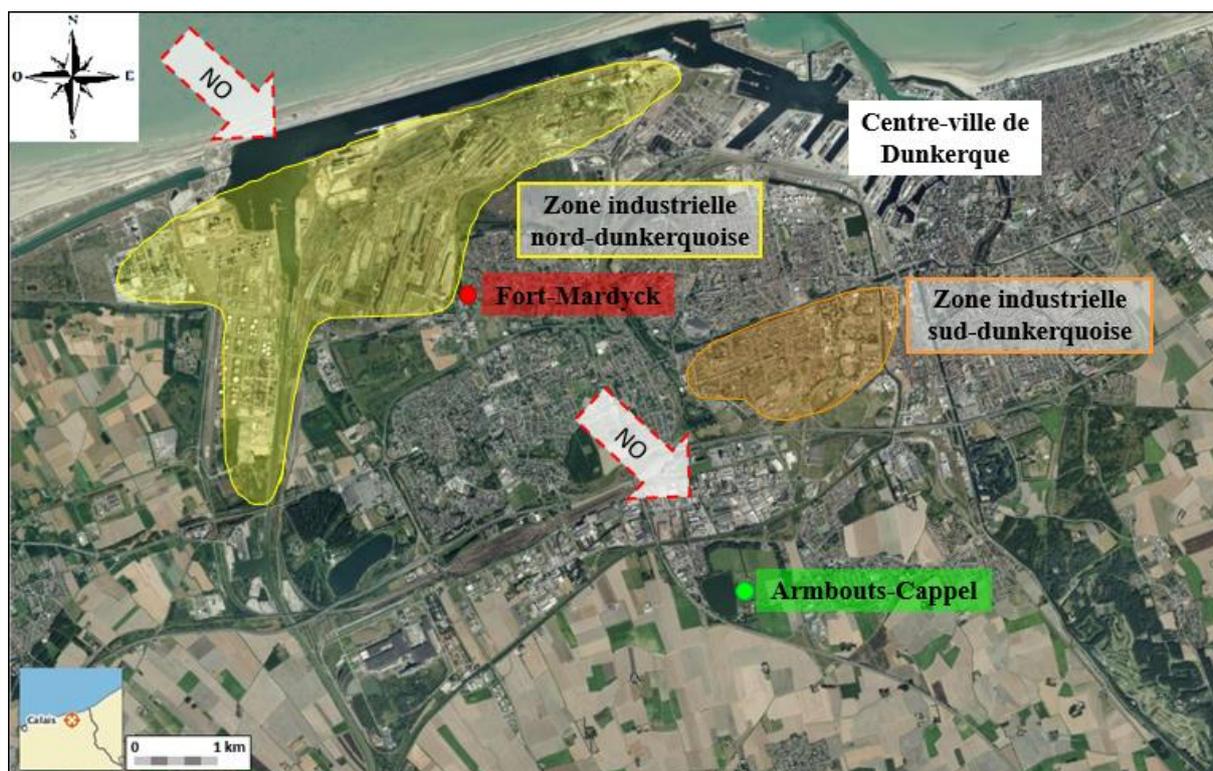


Figure 91 : Carte de l'agglomération de Dunkerque et localisation géographique de la zone industrielle étudiée (site source) et du site récepteur le 4 juillet 2017

Lors de cette journée de mesures, la distribution granulométrique des particules a été mesurée à l'aide de deux compteurs optiques de particules (OPC) utilisés en parallèle sur les deux sites : le premier de marque Grimm® série 1.108 au site "source", avec des canaux de mesures du diamètre des particules allant de 400 nm à 20 µm, et le second de marque Malvern® type MPC 3016 sur le site "récepteur", avec des canaux de mesures du diamètre des particules compris entre 300 nm et 5 µm.

La Figure 92 présente la distribution granulométrique en nombre de particules par m³, en fonction du temps, sur le site source, le 4 juillet 2017.

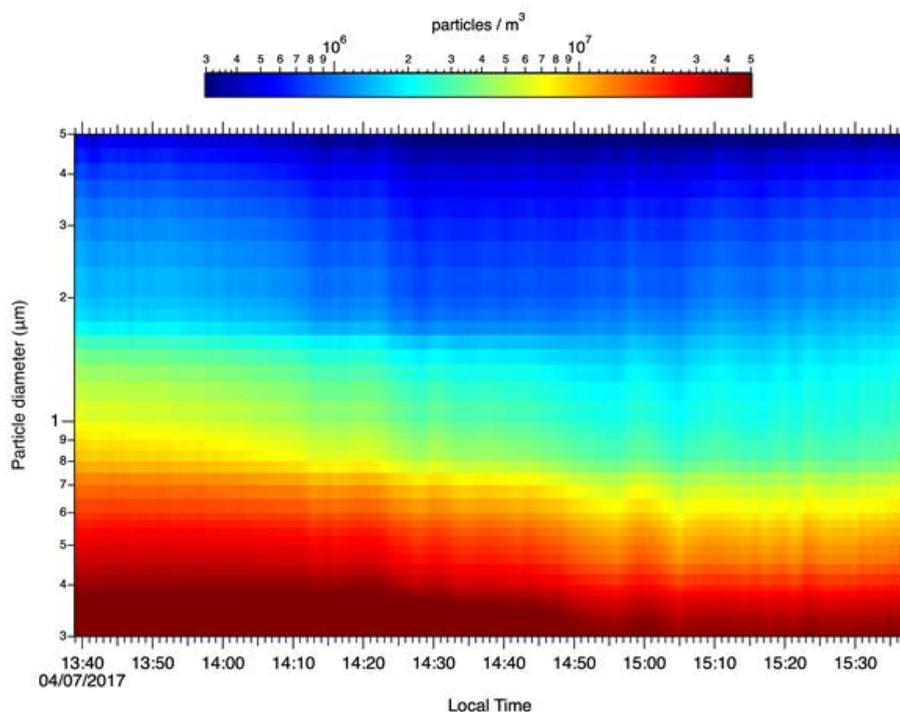


Figure 92 : Evolution temporelle de la concentration en particules sur le site de Fort-Mardyck le 4 juillet 2017

Si la charge particulaire est, sans surprise, dominée par les particules submicroniques, on observe, à partir de 14h50, une diminution de la concentration en nombre, de même qu'un glissement de la répartition granulométrique. Celle-ci est dominée initialement par les particules de taille inférieure à 700 nm, avec des concentrations supérieures à $2 \cdot 10^7$ particules/m³, alors que cette valeur n'est atteinte, à partir de 14h50, que pour les particules de taille inférieure à 500 nm de diamètre.

La Figure 93, quant à elle représente l'évolution de la direction et de la vitesse du vent en fonction du temps et de l'altitude, sur le site récepteur d'Armbouts-Cappel, mesurées à l'aide d'un anémomètre ultrasonique (METEK GmbH, modèle USA-1) et d'un LIDAR de marque Leosphere® modèle WLS100. La direction du vent au niveau du sol est restée stable, de secteur nord-ouest, durant toute la période d'échantillonnage et de mesures. La vitesse du vent local a peu varié également, avec des valeurs comprises entre 4 et 6 m/s. La journée du 4 juillet 2017 se caractérise donc par des conditions météorologiques stables, avec un vent local propice, entre autres, au transport des aérosols industriels, jusqu'au site récepteur, durant notre période de mesures.

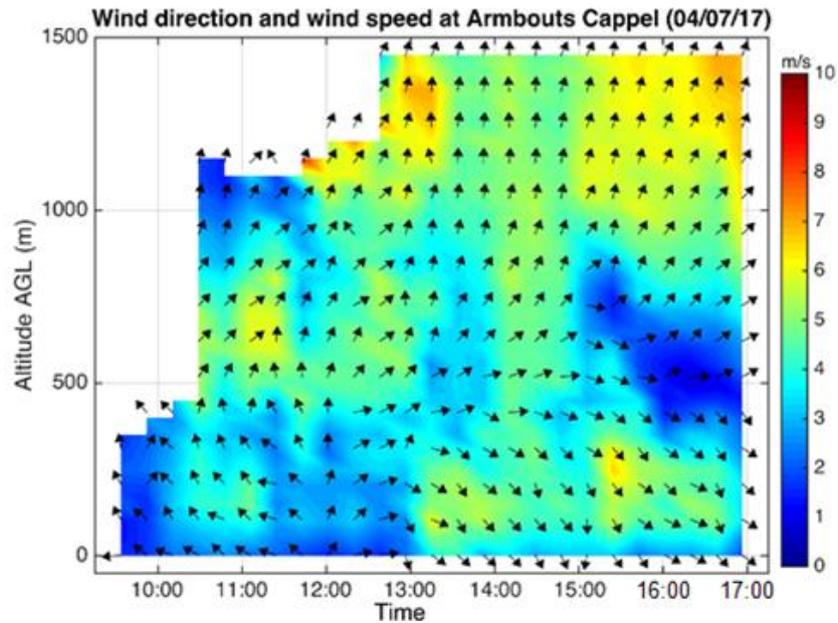


Figure 93 : Direction et vitesse du vent mesurées à Armbouts-Cappel le 4 juillet 2017

L'évolution de la granulométrie des particules collectées sur le site récepteur est représentée par la Figure 94. Il apparaît immédiatement que la concentration en particules est d'environ un ordre de grandeur plus faible que celle mesurée sur le site "source", pour les particules de diamètre supérieur à 500 nm. On atteint des valeurs comparables à celles enregistrées à proximité immédiate du site source sidérurgique uniquement pour les particules les plus fines accessibles à un granulomètre optique, à savoir la classe granulométrique 300-500 nm.

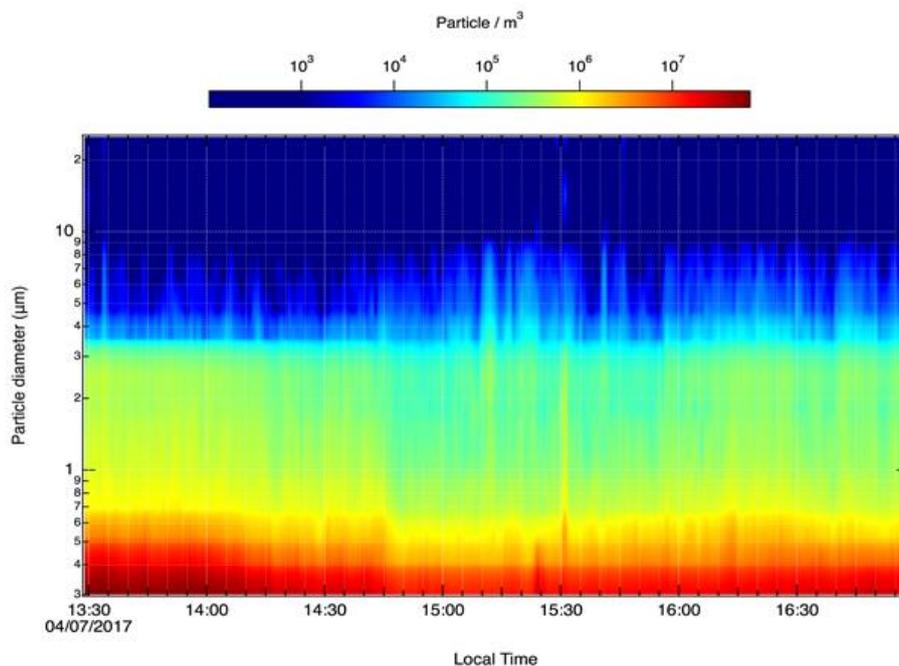


Figure 94 : Evolution temporelle de la concentration en particules sur le site d'Armbouts-Cappel le 4 juillet 2017

II.2. Journée du 5 juillet 2017

Lors de la deuxième journée de mesures, le 5 juillet 2017, les vents dominants étaient de secteur nord (Figure 95). Nous avons donc sélectionné le site du Puythouck, au sud de la zone industrielle, comme point récepteur. Il s'agit cette fois d'un site plutôt urbain.

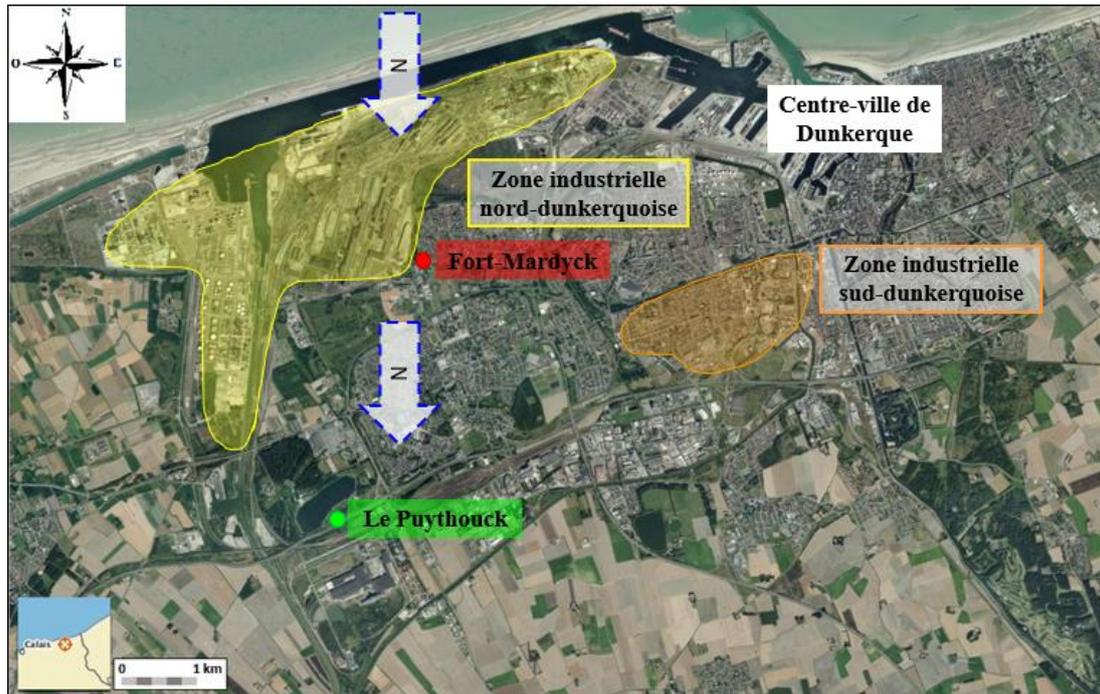


Figure 95 : Carte de l'agglomération de Dunkerque et localisation géographique de la zone industrielle étudiée (site source) et du site récepteur le 5 juillet

La Figure 96 représente la distribution granulométrique en nombre de particules en m^3 , en fonction du temps, sur le site source, le 5 juillet 2017.

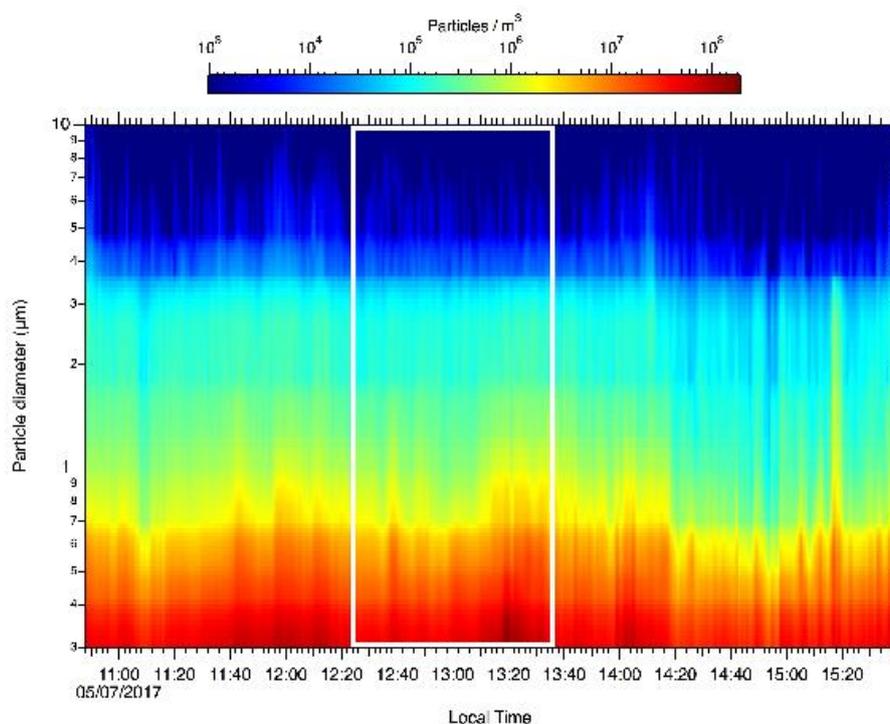


Figure 96 : Evolution temporelle de la concentration en particules sur le site de Fort-Mardyck le 5 juillet 2017. La période de mesures est indiquée par le cadre blanc

Les concentrations mesurées le 5 juillet 2017 sur le site source sont semblables à celles déterminées la veille. On note simplement l'absence d'évolution notable de ces concentrations durant la période de mesures, avec cependant un épisode intense d'apport de particules submicroniques peu avant 13h20.

La Figure 97 représente l'évolution de la direction et de la vitesse du vent en fonction du temps et de l'altitude, sur le site récepteur du Puythouck, mesurées avec les mêmes instruments que précédemment sur le site d'Armbouts-Cappel (anémomètre ultrasonique METEK GmbH, modèle USA-1 et LIDAR Leosphere[®] modèle WLS100).

On remarque qu'à partir de 9h00 TU, le vent s'est orienté au nord-ouest, puis nord-nord-ouest à partir de 12h00. Durant toute cette période et jusqu'en début d'après-midi, la vitesse du vent est demeurée bien plus faible que la veille, inférieure à 2 m/s. Considérant la position relative de ce site récepteur, par rapport à la zone industrielle ouest-dunkerquoise, il est possible d'affirmer que, comme la veille à Armbouts-Cappel, nous étions dans des conditions favorables notamment au transport d'aérosols industriels sur notre site de mesures.

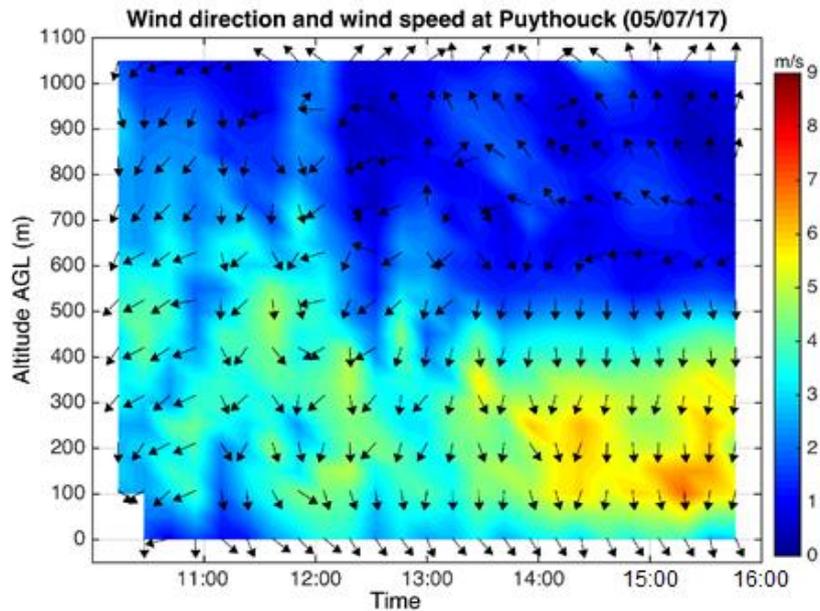


Figure 97 : Direction et vitesse du vent mesurées au Puythouck le 5 juillet 2017

Les concentrations mesurées le 5 juillet 2017 sur le site récepteur sont semblables à celles mesurées sur le site source au tout début des prélèvements (entre 13h35 et 14h20 environ). Puis, elles diminuent de moitié avant d’augmenter de nouveau aux alentours de 15h00. On note également un apport intense de particules submicroniques enregistré un peu avant 15h20.

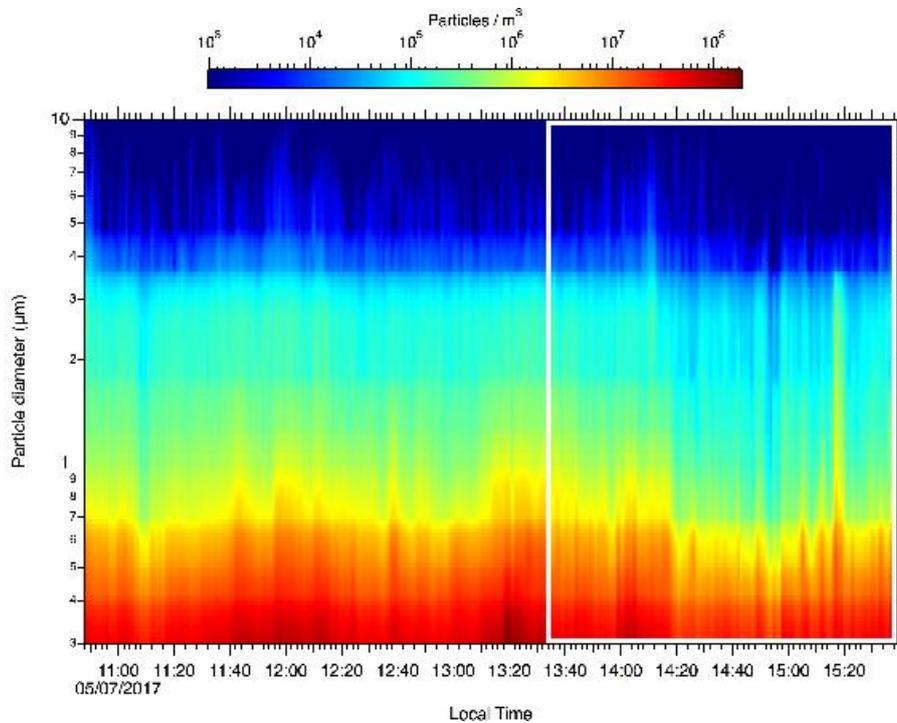


Figure 98 : Evolution temporelle de la concentration en particules sur le site du Puythouck le 5 juillet 2017. La période de mesures est indiquée par le cadre blanc

III. Vue d'ensemble des particules analysées

Ces dernières années, un certain nombre d'études se sont intéressées à la physico-chimie des particules atmosphériques sur le dunkerquois. Comme le montre la Figure 99, la diversité des espèces chimiques particulières rencontrées sur le Dunkerquois est grande et leurs sources d'émissions sont aussi nombreuses que variées. Elles peuvent néanmoins être classées en trois catégories : les sources d'origine marine, les sources d'origine industrielle et les sources d'origine urbaine.

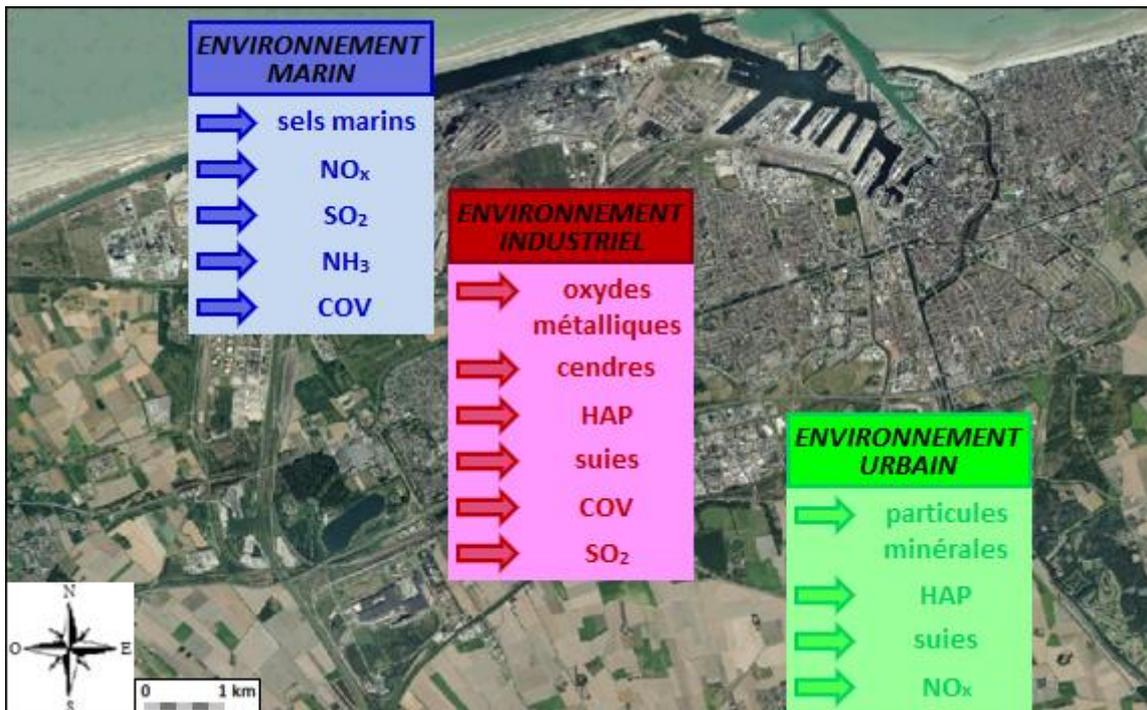


Figure 99 : Carte de synthèse présentant les grands types de particules rencontrés sur la région dunkerquoise en fonction de leur origine

L'environnement marin va essentiellement apporter des particules de sels marins plus ou moins évolués et des aérosols secondaires tels que des oxydes de soufre (SO_2), des oxydes d'azote (NO_x), de l'ammoniac (NH_3) ou encore des COV [Kfoury *et al.*, 2016 ; Roche, 2016].

Au sein de la zone industrielle, en revanche, il s'agira principalement de particules d'oxydes métalliques issus des activités métallurgiques et pétrochimiques [Marris *et al.*, 2012 ; Mbengue, 2013] ou des activités sidérurgiques [Hleis *et al.*, 2013 ; Kfoury *et al.*, 2016] ainsi que de particules émises en parallèle des activités industrielles telles que des particules carbonées sous forme de cendres [Landkocz *et al.*, 2017] et de suies [Riffault *et al.*, 2015], des particules

d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) [Riffault *et al.*, 2015 ; Cazier *et al.*, 2016], des COV et des oxydes de soufre [Riffault *et al.*, 2015].

Enfin dans la zone urbaine, les aérosols, essentiellement d'origine anthropique, regroupent des particules minérales, des HAP provenant de l'incinération des déchets [Cazier *et al.*, 2016], des particules de suies issues du trafic automobile et du chauffage domestiques [Courcot *et al.*, 2009] et des oxydes d'azote [Kfoury, 2013].

Les échantillons collectés durant notre campagne de mesures de juillet 2017 ont été analysés par cryo-MEB-EDX en mode automatisé afin de déterminer la composition chimique de l'ensemble des particules prélevées.

En premier lieu, compte-tenu de la localisation côtière de notre zone d'étude, on s'attend à ce que ces particules présentent une composante marine significative. De plus, la zone source industrielle, proche de l'agglomération dunkerquoise, comprend plusieurs usines métallurgiques et pétrochimiques, dont un des plus importants complexes sidérurgiques de France et d'Europe, l'usine Arcelor Mittal. Il est donc également normal de supposer que des éléments métalliques tels que le fer, le manganèse, le zinc ou, dans une moindre mesure, le plomb, le nickel ou le cuivre par exemple, soient régulièrement détectés au sein des particules [Riffault *et al.*, 2015]. Ces émissions industrielles évoluant ensuite dans un environnement urbain, d'autres types de particules sont à considérer : suies, matière organique, composés azotés, sulfates provenant non seulement de l'industrie, mais également de la circulation automobile, sels de calcium (calcite, gypse) ou de potassium impliqués dans certains processus métallurgiques tels que l'agglomération coke/minerais [Hleis *et al.*, 2013] ou bien encore aluminosilicates dues à des phénomènes de réenvols (sable des plages, artères urbaines, stocks de minerais à l'air libre,...).

Quinze grands types de particules, encore appelés ici "clusters" ont donc été identifiés par Classification Hiérarchique Ascendante parmi les 6042 particules collectées lors des mesures de terrain, puis analysées par cryo-MEB-EDX, qu'il s'agisse des échantillons collectés sur le site "source" ou sur les sites récepteurs. Leur abondance relative est représentée sur la Figure 100 et leur composition élémentaire moyenne est indiquée dans le Tableau 23, offrant ainsi une vue d'ensemble de la composition chimique élémentaire de la matière particulaire troposphérique sur le dunkerquois. La nature des particules types que nous proposons pour expliquer la composition chimique au sein de chacun de ces clusters est basée sur les éléments dont l'abondance au sein de chaque catégorie structure l'analyse statistique multivariée, effectuée ici par Classification Hiérarchique Ascendante sur Composante Principale.

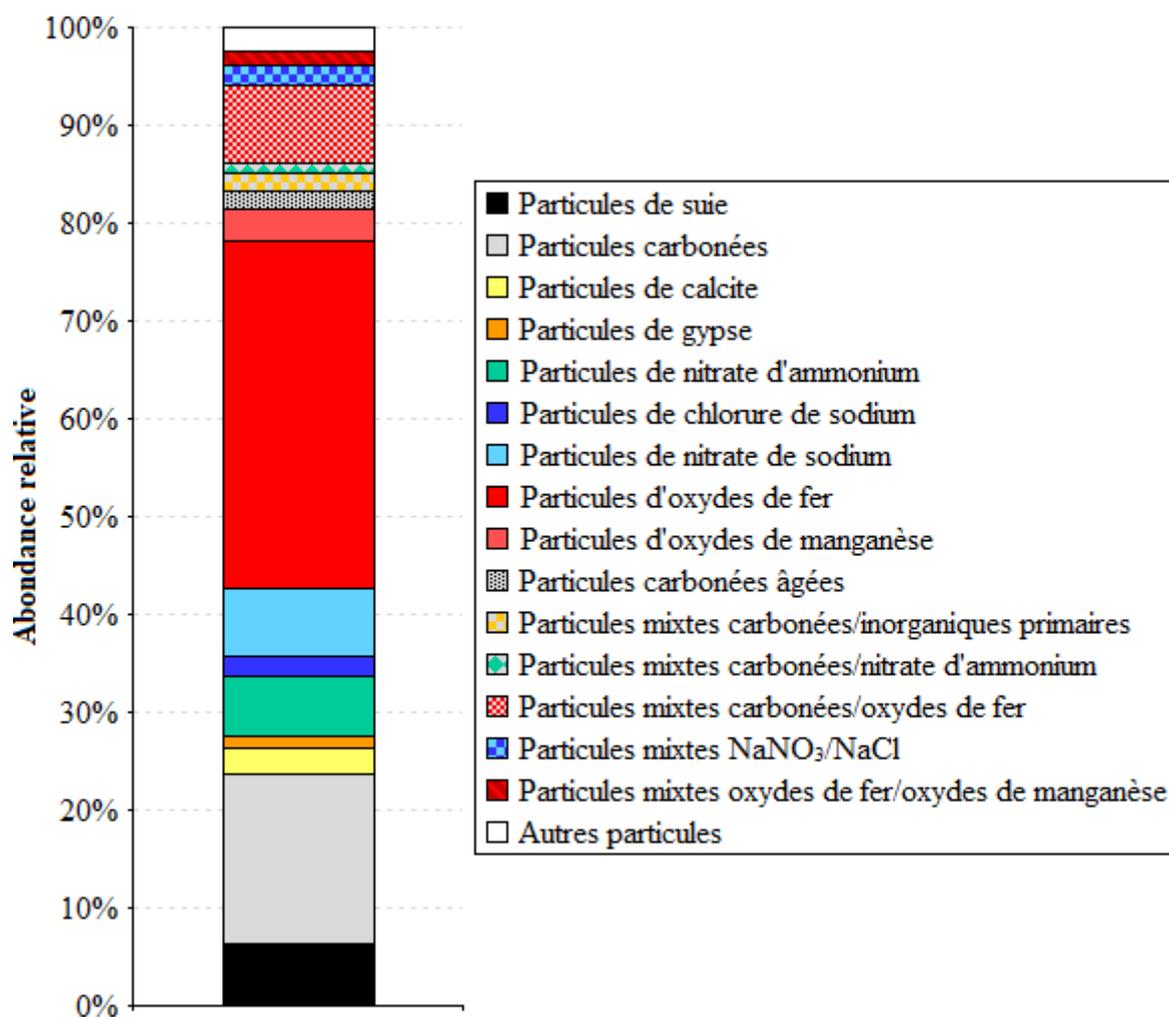


Figure 100 : Abondance relative des grands types de particules, déterminée par cryo-MEB-EDX en mode automatisé, pour l'ensemble des particules collectées durant la campagne de mesures (nombre de particules analysées : 6042)

Les aérosols collectés sur le dunkerquois durant notre campagne de mesures sont dominés par les particules d'oxydes de fer (35,1% du total) et par les particules carbonées (25,1% du total). On appellera arbitrairement ici "particules carbonées" celles pour lesquelles le pourcentage massique de carbone est supérieur dans tous les cas à 30%, une valeur plus faible étant considérée comme due à la contribution du support de collection, constitué d'un polymère organique. Les particules (ou aérosols) carbonées comprennent essentiellement deux catégories : les particules de Matière Organique Particulaire (16,9% du total) définies arbitrairement comme des particules où seuls l'oxygène et le carbone sont présents, avec pour ce dernier un taux de carbone compris entre 50 et 80% en masse, soit de particules de suies (6,3% du total) dans lesquelles le taux de carbone est alors supérieur à 80% en masse. Il convient d'ajouter à cela un faible pourcentage (1,9%) d'aérosols carbonés particulièrement riches en oxygène (48% en masse) et "pauvres" en carbone (37%), composition moyenne que nous

attribuons à l'oxydation d'une matière organique particulaire ayant un temps de séjour conséquent dans l'atmosphère, d'où la dénomination "particules carbonées âgées" que nous avons adoptée. Pour être complet sur la composante organique de ces 6042 particules, il convient de noter également que 10,6% de l'ensemble (soit 640 particules) est constitué de particules organiques en mélange interne avec, soit des oxydes de fer, soit des composés du potassium et de l'azote ; les sels azotés ayant la plupart du temps une origine secondaire.

La composition élémentaire moyenne (pourcentages massiques) de chaque cluster, indiquée dans le Tableau 20, est également représentée sous forme d'histogrammes par la Figure 101. Seuls les éléments structurants ayant permis l'identification des clusters déterminés par Classification Hiérarchique Ascendante sont représentés.

Numéro du Cluster	Type de particule	Nombre de particules	Abondance relative	Composition élémentaire moyenne (% massique)
1	Particules de suies	383	6,3%	C(83,7) O(15,9)
2	Particules carbonées	1021	16,9%	C(68,3) O(29,4)
3	Particules mixtes carbonées/oxydes de fer	461	7,6%	C(55,7) O(25,2) Fe(18,8)
4	Particules mixtes carbonées/nitrate d'ammonium	70	1,2%	C(58,6) N(11,7) O(27,5)
5	Particules mixtes carbonées/inorganiques primaires	109	1,8%	C(59,1) O(30,8) K(9,3)
6	Particules mixtes NaCl/NaNO ₃	146	2,4%	C(21,0) N(6,0) O(41,7) Na(6,5) Mg(1,6) S(1,4) Cl(21,1)
7	Particules de nitrate de sodium	413	6,8%	C(21,6) N(10,5) O(59,3) Na(4,0)
8	Particules de nitrate d'ammonium	374	6,2%	C(26,2) N(9,7) O(54,5)
9	Particules de chlorure de sodium	126	2,1%	C(25,3) O(33,1) Na(7,2) Mg(1,6) Cl(30,2)
10	Particules de calcite	162	2,7%	C(27,3) O(50,7) Ca(14,4)
11	Particules de gypse	77	1,3%	C(23,7) O(55,9) S(6,6) Ca(7,8)
12	Particules d'oxydes de manganèse	204	3,4%	C(25,4) O(39,6) Mn(27,0)
13	Particules mixtes oxydes de fer/oxydes de zinc	87	1,4%	C(21,6) O(28,7) Fe(27,9) Zn(19,4)
14	Particules d'oxydes de fer	2122	35,1%	C(28,9) O(32,3) Fe(35,9)
15	Particules carbonées âgées	117	1,9%	C(36,9) O(48,1)

Tableau 20 : Abondance relative des grands types de particules, déterminée par cryo-MEB-EDX en mode automatisé, pour l'ensemble des particules collectées durant la campagne de mesures (nombre de particules analysées : 6042)

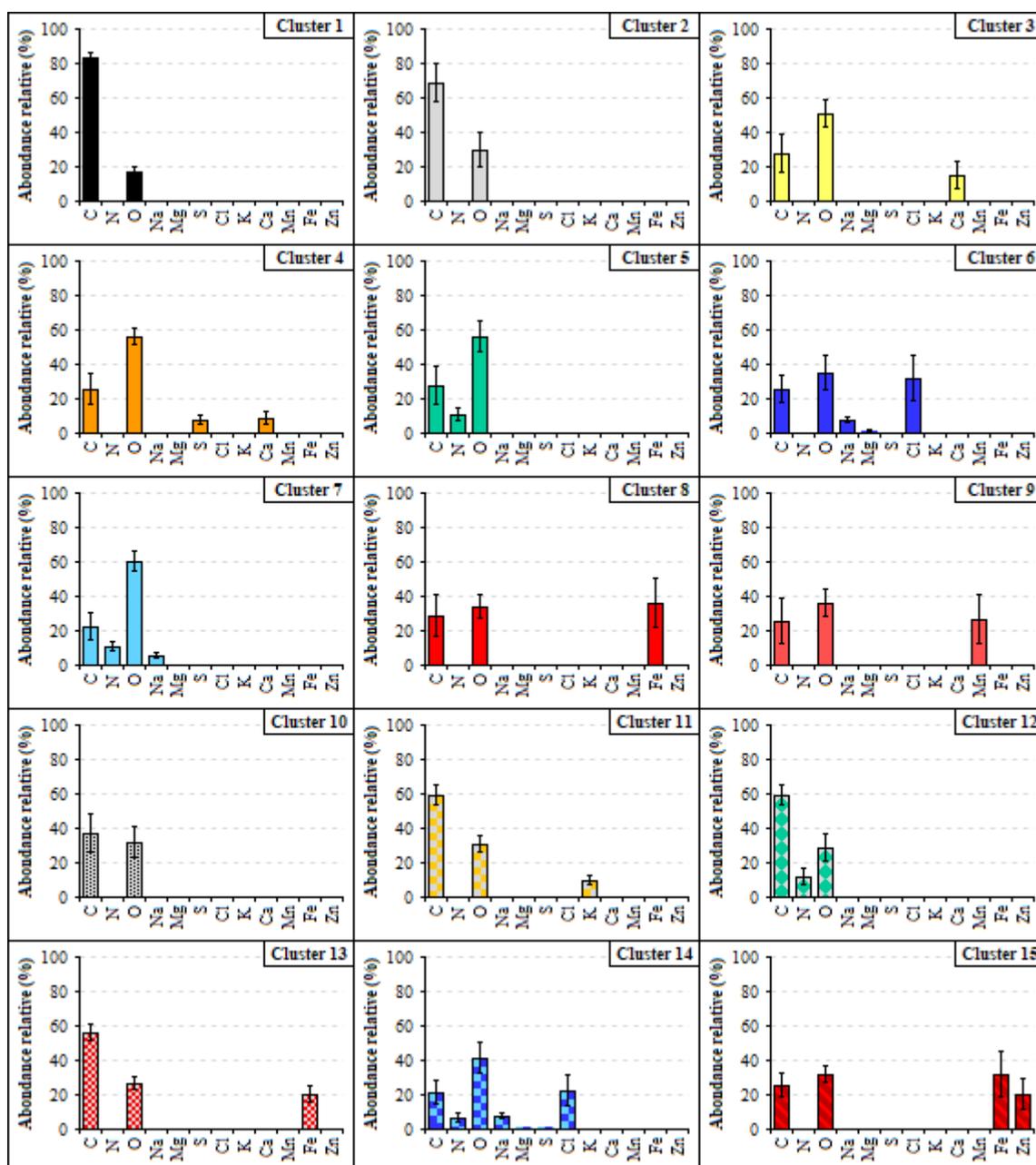


Figure 101 : Composition chimique élémentaire moyenne des clusters identifiés par Classification Hiérarchique Ascendante pour l'ensemble des particules prélevées durant la campagne. Seuls les éléments structurants sont reportés

Mis à part le carbone qui est présent mais non structurant dans huit clusters sur quinze (en raison vraisemblablement de la contribution du substrat), quasiment tous les éléments présents dans les types de particules identifiés sont structurants. Néanmoins, il convient de remarquer que deux clusters font exception. Il s'agit des clusters composés pour tout ou partie de chlorure de

sodium NaCl, d'origine marine, qui contiennent moins de 2% en masse de magnésium, qui n'est donc pas structurant. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'au sein des particules de NaCl, il peut y avoir substitution du sodium par du magnésium au sein du réseau cristallin. Le cluster constitué de particules mixtes de NaCl et NaNO₃ contiennent également 1,4% en masse de soufre dont on peut supposer qu'il provient d'une condensation de sulfates secondaires en surface de particules marines préexistantes, ayant séjourné plus ou moins longtemps dans l'atmosphère, ce qui expliquerait la présence de nitrate de sodium (réaction de NaCl avec HNO₃ ou le radical nitrate). Cette réaction peut être totale et aboutir à de pures particules de nitrate de sodium (Cluster 7).

Le potassium, élément lié, dans notre environnement atmosphérique, aux émissions métallurgiques, n'est quant à lui structurant que pour une catégorie de particules mixtes, constituées pour partie de matière organique (Cluster 11) et ne représentant que moins de 2% des particules analysées. À l'inverse, les particules riches en calcium, qu'il s'agisse de calcite ou de gypse (Clusters 3 et 4) représentent 4% du total, soit 239 particules analysées.

Le nitrate d'ammonium, typique des aérosols inorganiques secondaires, représente également une catégorie assez importante de particules (6,2% du total), tout comme les oxydes de manganèse (3,4%), liés très vraisemblablement à la présence d'une usine de ferromanganèse dans la zone industrielle ouest-dunkerquoise. Enfin, une dernière catégorie de particules est constituée d'oxydes mixtes de fer et de zinc (Cluster 15).

IV. Caractérisation des particules au site source

L'origine des masses d'air échantillonnées les 4 et 5 juillet 2017 au site source est décrite par les rétro-trajectoires présentées sur la Figure 102 et obtenues à l'aide du modèle HYSPLIT de la NOAA [Draxler and Hess, 1997].

L'analyse de ces rétro-trajectoires suggère que les masses d'air arrivées au site "source" le 4 juillet 2017 ont transité dans les 12 heures précédentes dans les basses couches au-dessus de la Manche. Il semble donc naturel de penser que la composition des particules collectées le 4 juillet 2017 intégrera cette composante marine.

La masse d'air du 5 juillet 2017 est différente avec un transit dans les 12 heures précédentes plus variable, qu'il s'agisse de l'origine des masses d'air ou de leur altitude.

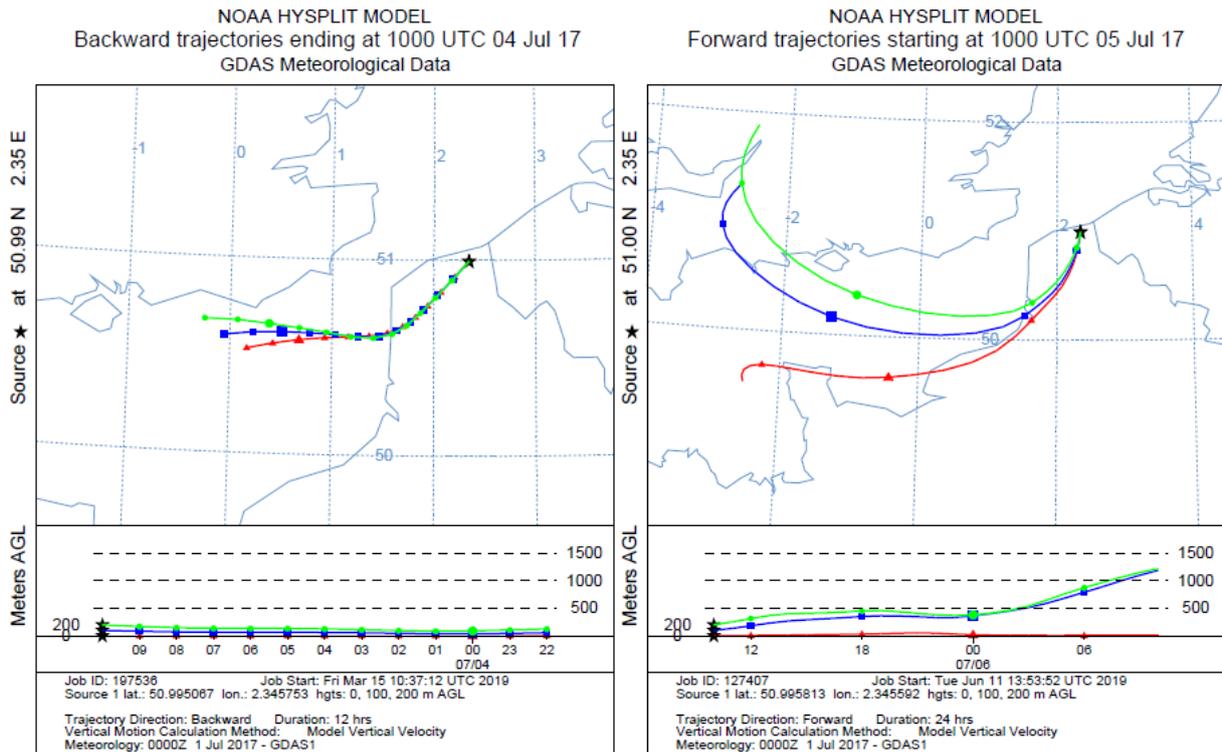


Figure 102 : Rétro-trajectoires de plusieurs heures des masses d'air arrivant sur le site de Fort-Mardyck les 4 et 5 juillet 2017. Ces trajectoires ont été produites par le modèle HYSPLIT de la NOAA (<https://www.arl.noaa.gov/ready/>)

L'abondance relative des grands types de particules identifiés sur le site "source" (Fort-Mardyck) les 4 et 5 juillet 2017 est représentée sur les Figure 103a et Figure 103b ci-dessous. Les classes granulométriques indiquées correspondent aux impacteurs en cascade employés à savoir :

- un impacteur Sioutas® comprenant trois classes granulométriques le 4 juillet (0,25-1 µm ; 1-2,5 µm et 2,5-10 µm)
- un impacteur Dekati® comprenant deux classes granulométriques le 5 juillet (0,1-1 µm et 1-10 µm)

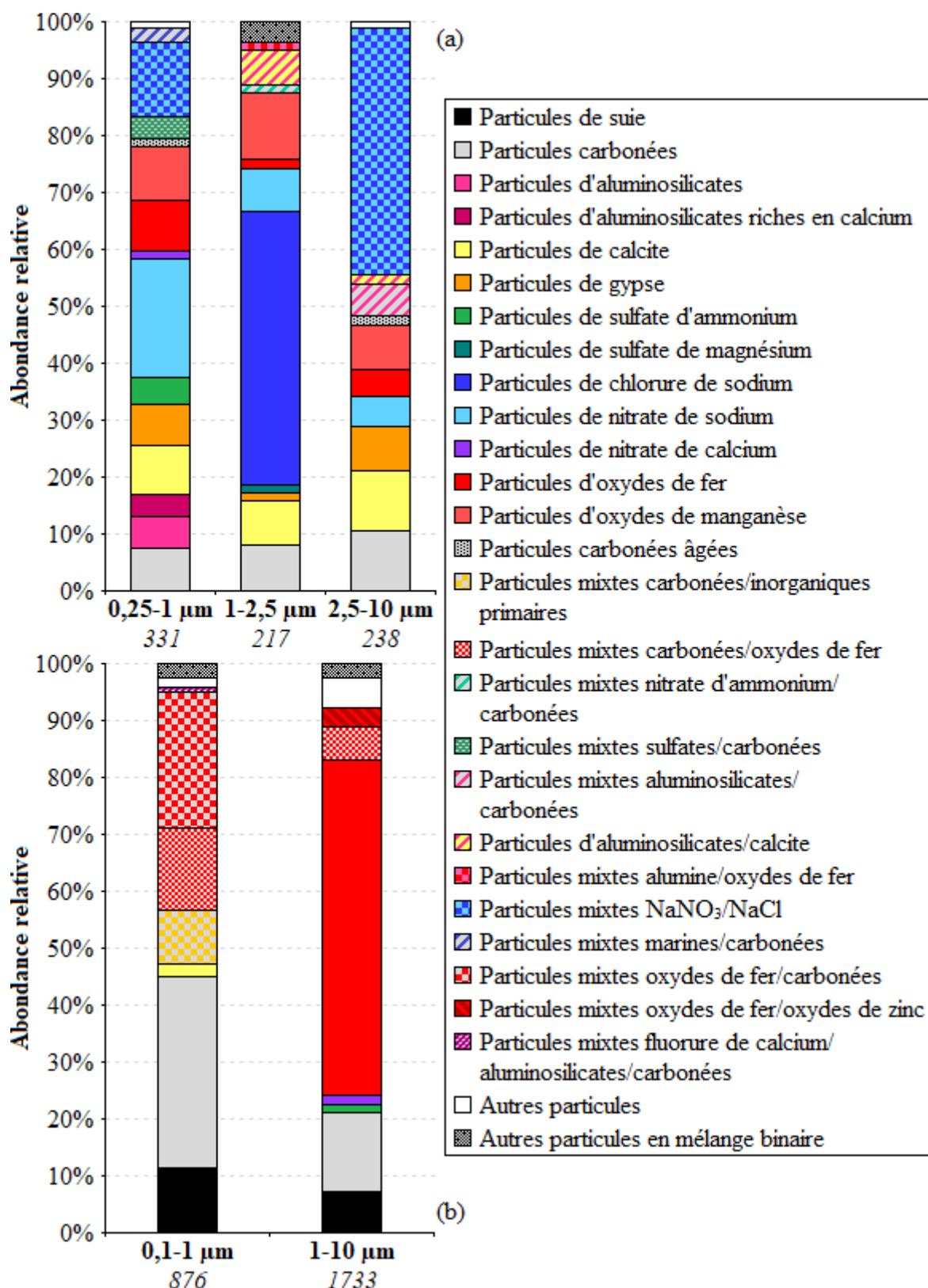


Figure 103 : Abondance relative des grands types de particules identifiés sur le site source : (a) le 4 juillet 2017 et (b) le 5 juillet 2017 (le nombre de particules analysées dans chaque classe granulométrique est indiqué sous l'histogramme correspondant)

Il apparaît immédiatement que les types de particules les plus abondants sont notablement différents selon l'échantillonnage réalisé. Le 4 juillet, les particules d'origine marine dominent, quelle que soit la fraction granulométrique considérée ; à l'inverse les particules métalliques et les aérosols carbonées sont prépondérants le 5 juillet.

La Figure 104 est une photo représentative des observations réalisées sur les échantillons collectés le 4 juillet 2017 au site source et contenant notamment des particules d'origine marine (Figure 104 a, Figure 104b, Figure 104c et Figure 104d), des particules en mélange interne complexe (Figure 104e, 104f et Figure 104i) et des oxydes métalliques (Figure 104g et Figure 104h).

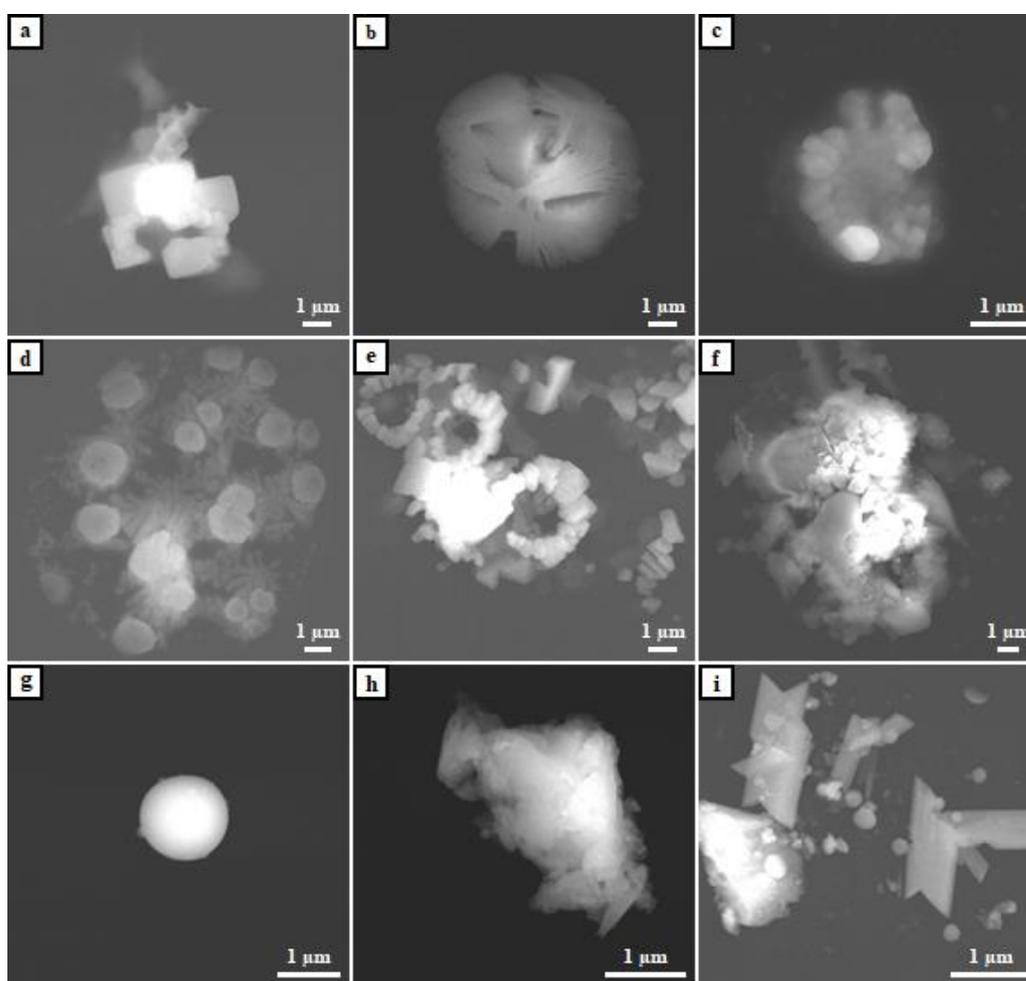


Figure 104 : Particules atmosphériques typiquement observées par cryo-MEB-EDX dans les échantillons collectés au site source le 4 juillet 2017 : (a) et (b) particules de chlorure de sodium, (c) particule mixte chlorure de sodium/nitrate de sodium, (d) particule mixte chlorure de sodium/sulfate de sodium, (e) particule mixte contenant du chlorure de sodium, du nitrate de sodium et un oxyde métallique, (f) particule mixte contenant des aluminosilicates riches en calcium, un oxyde de fer et du chlorure de sodium, (g) particule d'oxyde de fer, (h) particule d'oxyde de manganèse, (i) particule mixte aluminosilicate/particule carbonée

La Figure 105 est une photo représentative des observations réalisées sur les échantillons collectés le 5 juillet 2017 au site source et contenant notamment des particules mixtes d'oxydes de fer et particules carbonées (Figure 105a et Figure 105c), des particules de suie (Figure 105b) et des particules mixtes oxydes de fer et aluminosilicates (Figure 105c).

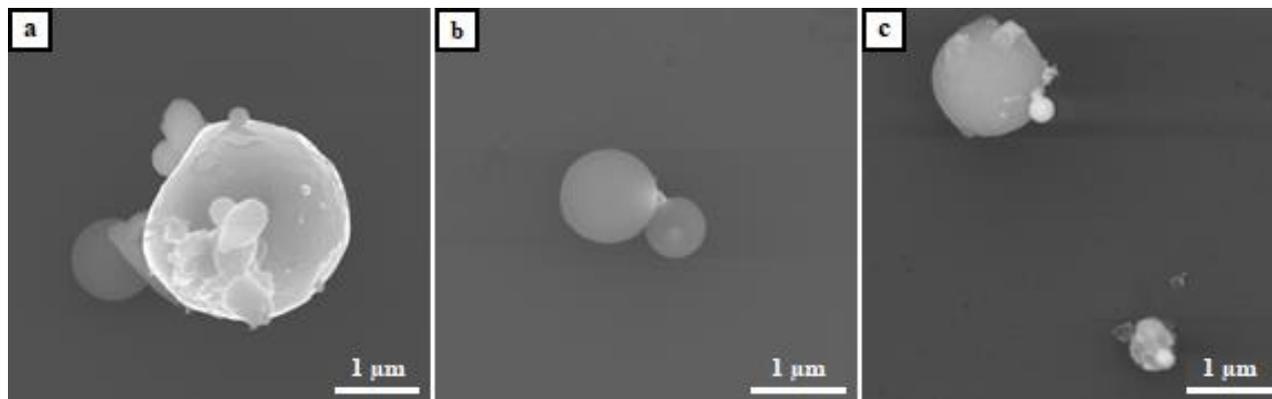


Figure 105 : Particules atmosphériques typiquement observées par cryo-MEB-EDS dans les échantillons collectés au site source le 5 juillet 2017 : (a) particule mixte d'oxyde de fer/particule carbonée, (b) particule de suie et (c) particule mixte d'oxyde de fer/particule carbonée (haut) et particule mixte d'oxyde de fer/aluminosilicate (bas)

La composition chimique élémentaire moyenne de chaque cluster est indiquée dans les Tableaux 24 (Prélèvement du 4 juillet) et 25 (Prélèvement du 5 juillet). Comme précédemment, les éléments structurants de chaque cluster sont indiqués en gras et les éléments représentant moins de 1% en masse des particules ne sont pas reportés.

Type de particules	N° de cluster	Abondance relative	Composition élémentaire moyenne (% massique)
<i>Particules carbonées</i>	1	7,6%	C(58,4) O(37,2) Cl(1,2) Pt(1,6)
<i>Particules de sulfate d'ammonium</i>	2	4,8%	C(23,7) N(7,0) O(58,6) Na(1,5) Mg(2,8) S(4,1) Cl(2,1)
<i>Particules de nitrate de sodium</i>	3	20,6%	C(17,2) N(10,2) O(61,9) Na(4,8) Mg(1,6) S(1,4) Cl(2,9)
<i>Particules de nitrate de calcium</i>	4	1,5%	C(23,8) N(6,5) O(58,8) Na(1,6) Mg(1,6) S(2,1) Cl(1,4) Ca(3,9)
<i>Particules d'oxydes de Fe</i>	5	8,8%	C(23,0) O(33,9) Al(1,9) Si(1,0) Cl(1,4) Ca(2,0) Fe(34,0)
<i>Particules d'oxydes de Mn</i>	6	9,7%	C(17,5) O(38,4) Al(3,6) Si(3,1) Ca(2,8) Mn(28,9) Fe(3,5)
<i>Particules de calcite</i>	7	8,5%	C(22,7) O(51,7) Al(1,7) Si(1,5) Cl(1,0) Ca(16,3) Fe(2,6)
<i>Particules de gypse</i>	8	7,0%	C(23,9) N(1,6) O(55,6) S(6,6) Cl(1,3) Ca(8,2)
<i>Particules d'aluminosilicates</i>	9	5,5%	C(25,3) O(50,3) Al(10,7) Si(6,5) Ca (2,1) Fe(1,7)
<i>Particules d'aluminosilicates riches en calcium</i>	10	4,2%	C(18,9) O(52,0) Al(11,9) Ca(11,7) Fe(3,7)
<i>Particules carbonées âgées</i>	11	1,2%	C(39,8) O(50,4) Al(1,3) Cl(6,0) Ca(1,2)
<i>Particules mixtes sulfates/carbonées</i>	12	3,9%	C(31,4) O(56,1) Na(1,1) Mg(2,6) S(5,9) Cl(15,9)
<i>Particules mixtes marines/carbonées</i>	13	2,4%	C(31,4) O(37,6) Na(5,8) Mg(1,5) S(1,2) Cl(21,8)
<i>Particules mixtes NaNO₃/NaCl</i>	14	13,3%	C(21,2) N(7,4) O(46,5) Na(5,9) Mg(1,6) S(1,3) Cl(15,9)

Tableau 21a : Composition chimique élémentaire moyenne (en % massique) des grands types de particules identifiés dans la fraction 0,25-1 µm, sur le site source le 4 juillet 2017

Type de particules	N° de cluster	Abondance relative	Composition élémentaire moyenne (% massique)
<i>Particules carbonées</i>	1	8,3%	C(59,6) O(38,5) Si(1,3)
			C(27,1) N(2,0) O(55,4) Mg(3,0)
<i>Particules mixtes MgSO₄</i>	2	1,4%	S(5,0) Cl(3,0) Ca(3,8)
<i>Particules de chlorure de sodium</i>	3	47,9%	C(23,7) N(2,2) O(33,3) Na(7,8) Mg(1,6) S(1,3) Cl(29,4)
			C(18,0) O(53,5) Al(1,1) Si(1,1)
<i>Particules de calcite</i>	4	7,8%	Cl(1,2) Ca(23,1)
			C(28,8) N(1,6) O(54,0) Mg(1,0)
<i>Particules de gypse</i>	5	1,4%	S(5,4) Cl(1,7) Ca(7,5)
<i>Particules d'oxydes de manganèse</i>	6	12,0%	C(13,9) O(36,8) Al(2,8) Si(3,1) Ca(4,6) Mn(32,6) Fe(3,9)
<i>Particules mixtes aluminosilicates/calcite</i>	7	6,0%	C(13,2) O(50,2) Al(12,9) Si(2,1) Cl(1,0) Ca(13,4) Fe(5,4)
<i>Particules d'oxydes de fer</i>	8	1,4%	C(20,7) O(32,9) Fe(39,8)
<i>Particules mixtes alumine/oxyde de fer</i>	9	1,4%	C(11,5) O(52,5) Al(32,4) Fe(3,6)
<i>Particules mixtes nitrate d'ammonium/carbonées</i>	10	1,4%	C(38,3) N(8,8) O(51,7) Mg(1,3)

Tableau 24b : Composition chimique élémentaire moyenne (en % massique) des grands types de particules identifiés dans la fraction 1-2,5 µm, sur le site source le 4 juillet 2017

Type de particules	N° de cluster	Abondance relative	Composition élémentaire moyenne (% massique)
<i>Particules carbonées</i>	1	10,7%	C(56,6) O(38,3) Cl(2,3)
<i>Particules carbonées âgées</i>	2	1,7%	C(34,8) O(52,6) Al(5,8) Ca(3,9) C(19,1) N(10,0) O(58,4) Na(3,9)
<i>Particules de nitrate de sodium</i>	3	5,2%	Mg(1,8) S(1,7) Cl(4,6) C(22,2) N(2,0) O(37,3) Na(6,0)
<i>Particules mixtes NaNO₃/NaCl</i>	4	43,3%	Mg(1,9) S(1,4) Cl(27,3) Ca(1,2) C(27,6) O(50,6) Al(1,3) Si(1,5)
<i>Particules de calcite</i>	5	10,7%	Ca(15,9) Fe(1,4) C(20,5) O(56,1) Na(1,4) Mg(1,8)
<i>Particules de gypse</i>	6	7,7%	S(7,5) Cl(4,0) Ca(7,4) C(16,7) O(34,4) Al(2,2) Si(1,8) Cl(1,5)
<i>Particules d'oxydes de Mn</i>	7	7,7%	Ca(2,2) Mn(36,7) Fe(3,2) C(14,0) O(47,3) Al(16,5) Ca(16,8)
<i>Particules d'aluminosilicates/calcite</i>	8	1,7%	Fe(3,2)
<i>Particules d'oxydes de Fe</i>	9	4,7%	C(23,1) O(32,8) Fe(40,9)
<i>Particules mixtes aluminosilicates/carbonées</i>	10	5,6%	C(37,8) O(51,1) Al(6,7) Si(2,6)

Tableau 24c : Composition chimique élémentaire moyenne (en % massique) des grands types de particules identifiés dans la fraction 2,5-10 µm, sur le site source de Fort-Mardyck le 4 juillet 2017

Types de particules	N° de cluster	Abondance relative	Composition élémentaire moyenne (% massique)
<i>Particules de suie</i>	1	11,5%	C(83,1) O(16,6)
<i>Particules carbonées</i>	2	33,4%	C(71,3) O(27,4)
<i>Particules de calcite</i>	3	2,4%	C(31,9) O(48,6) F(4,0) Ca(13,3)
<i>Particules mixtes carbonées/inorganiques primaires</i>	4	9,3%	C(54,1) O(34,6) S(1,4) K(9,7)
<i>Particules mixtes carbonées/oxydes de fer</i>	5	14,7%	C(55,9) O(26,5) Fe(17,4)
<i>Particules mixtes oxydes de fer/carbonées</i>	6	23,5%	C(36,9) O(29,6) Fe(32,2)
<i>Particules mixtes fluorure de calcium/aluminosilicates/carbonées</i>	7	1,0%	C(35,6) O(36,0) F(14,9) Al(3,4) Si(2,3) Cl(1,2) Ca(5,9)

Tableau 25a : Composition chimique élémentaire moyenne (en % massique) des grands types de particules identifiés dans la fraction submicronique, sur le site source de Fort-Mardyck le 5 juillet 2017

Types de particules	N° de cluster	Abondance relative	Composition élémentaire moyenne (% massique)
<i>Particules de suie</i>	1	7,4%	C(84,1) O(15,4)
<i>Particules carbonées</i>	2	13,7%	C(68,4) O(27,5) Fe(1,4)
<i>Particules de sulfate d'ammonium</i>	3	1,7%	C(27,8) N(6,3) O(54,0) Na(1,3) S(5,1) K(4,0)
<i>Particules de nitrate de calcium</i>	4	1,6%	C(21,2) N(7,4) O(53,0) F(2,0) Al(1,0) Si(1,1) S(1,2) Cl(2,4) Ca(7,4) Fe(1,5)
<i>Particules d'oxydes de fer</i>	5	58,8%	C(24,3) O(32,5) Fe(40,4)
<i>Particules mixtes carbonées/oxydes de fer</i>	6	5,6%	C(58,7) O(24,9) Fe(15,6)
<i>Particules mixtes oxydes de fer/oxydes de zinc</i>	7	3,4%	C(21,6) O(28,2) Fe(30,1) Zn(17,7)

Tableau 25b : Composition chimique élémentaire moyenne (en % massique) des grands types de particules identifiés dans la fraction supermicronique (1-10 µm), sur le site source de Fort-Mardyck le 5 juillet 2017

Afin de ne pas alourdir le texte, les histogrammes représentant les abondances élémentaires massiques des éléments structurants de chacun des clusters apparaissant dans les Tableaux 3 et 4 ont été reportés en Annexe.

Dans la plupart des cas, la composition chimique élémentaire des particules collectées traduit un mélange interne complexe où il est souvent difficile d'extraire un ou plusieurs composés prédominants. Cependant, comme nous l'avons souligné précédemment, le prélèvement du 4 juillet possède une forte composante marine, sans doute liée à un vent local plus fort (5 m/s en moyenne contre moins de 2 m/s le lendemain) et plus orienté à l'ouest. Cela se traduit par la présence de sels marins ayant plus ou moins évolué dans l'atmosphère, correspondant non seulement à des embruns fraîchement émis, constitué majoritairement de chlorure de sodium (par exemple $\approx 48\%$ des particules présentes dans la fraction 1-2,5 µm ; Tableau 24b), mais également par l'existence de sels marins ayant séjourné plus longtemps dans l'atmosphère. Cela se traduit alors souvent par des réactions hétérogènes avec les oxydes d'azote et de soufre, conduisant à des particules de nitrate ou de sulfate de sodium. On identifie ainsi des particules de nitrate de sodium, seul ou mélangé à du NaCl, ainsi que du NaCl associé à de la matière organique dans la fraction 0,25-1 µm (Tableau 24a). Les embruns étant la plupart du temps

miscibles à l'eau de mer, il est probable qu'il s'agisse là d'un enrobage organique sur un noyau particulaire composé de chlorure de sodium.

On identifie néanmoins dans ce premier prélèvement au site "source" une proportion notable d'oxydes métalliques (Fe et Mn), de calcite, de gypse, d'aérosols carbonés ou encore inorganiques secondaires (nitrate ou sulfate d'ammonium par exemple) dont la présence peut être sans ambiguïté liée aux activités métallurgiques et sidérurgiques proches, ainsi qu'au trafic routier sur ces sites industriels [Riffault *et al.*, 2015].

On retrouve, en bien plus grandes proportions, ces composés au sein des particules collectées le 5 juillet (Tableaux 25a et 25b). La matière organique et les particules d'oxydes de fer, seuls ou en mélange interne, sont prépondérants, mais les suies représentent également une proportion notable des particules analysées (11,5% et 7,4% respectivement dans les fractions submicronique et supérieure au micron). Leur origine peut être double : elles peuvent être liées au trafic routier sur la zone industrielle, mais également aux émissions d'une importante cokerie très proche de notre site d'échantillonnage, ce qui expliquerait en outre l'importance de la matière organique particulaire, notamment au sein de la fraction submicronique de l'aérosol (Tableau 25a).

Avec des sels secondaires comme le sulfate d'ammonium et d'autres oxydes métalliques comme les oxydes de zinc, nous avons là un panel de composés pouvant nous permettre d'apprécier, sur nos sites "récepteurs", à la fois la part que représente ces aérosols industriels en zone périurbaine, mais également les modifications de composition chimique pouvant avoir eu lieu durant ce transport dans les basses couches de la troposphère urbaine.

V. Caractérisation des particules échantillonnées sur les sites récepteurs

V.1. Armbouts-Cappel le 4 juillet 2017

L'abondance relative des grands types de particules identifiés sur le site récepteur d'Armbouts-Cappel le 4 juillet 2017 est présenté sur la Figure 106. Le nombre de particules analysées par classe granulométrique est indiqué en bas de chaque histogramme. Les Tableaux 26a et 26b, quant à eux, rassemblent les compositions chimiques élémentaires moyennes de chaque cluster. Comme précédemment, les éléments structurants de chaque cluster sont indiqués en gras et les éléments représentant moins de 1% en masse ne sont pas reportés. Nous avons également

reporté en Annexe les histogrammes représentant les abondances élémentaires massiques des éléments structurants de chacun des clusters apparaissant dans les Tableaux 26a et 26b.

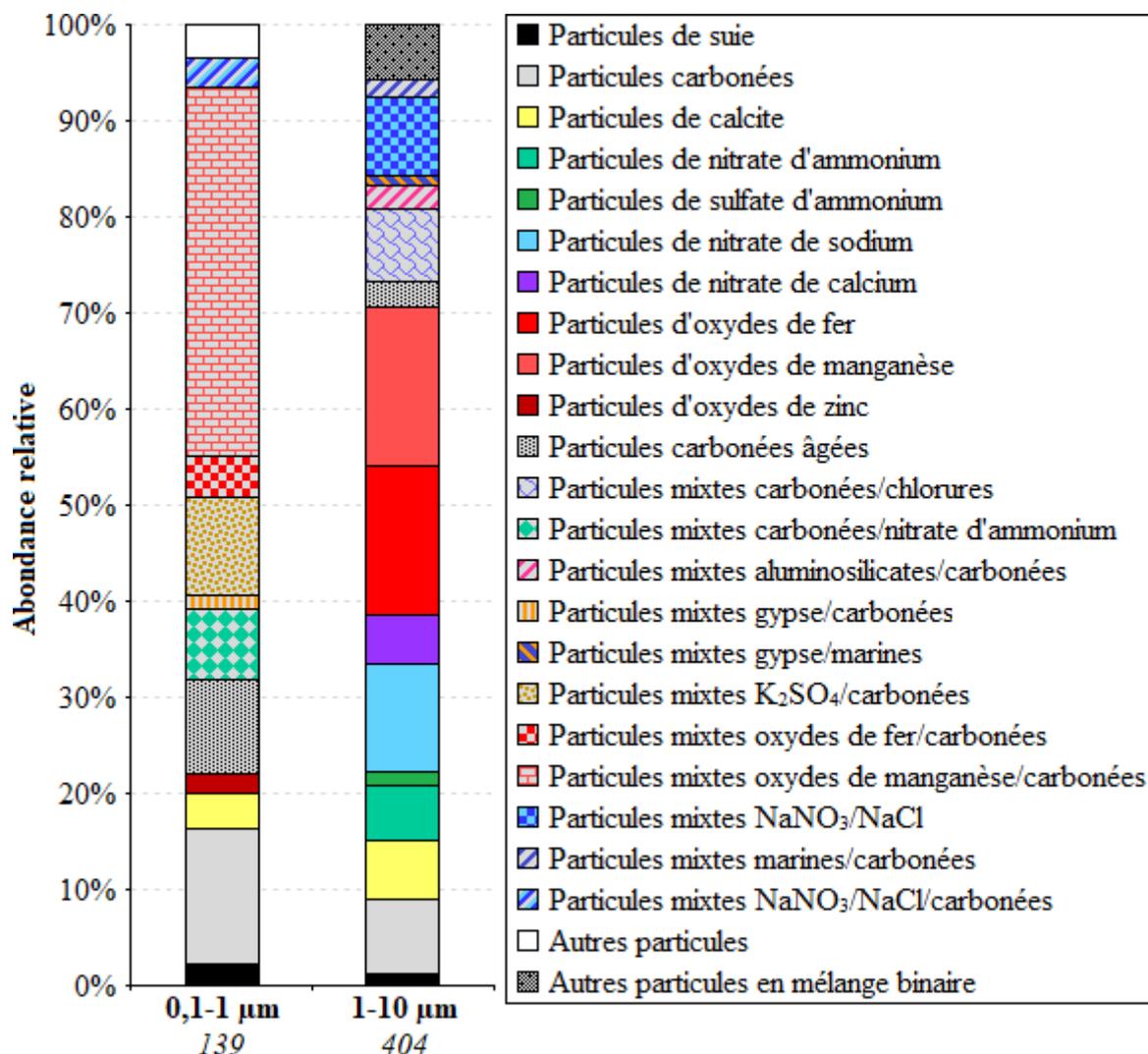


Figure 106 : Abondance relative des grands types de particules collectées à Arbouts-Cappel

La Figure 107 est une photo représentative des observations réalisées sur les échantillons collectés le 4 juillet 2017 sur le site d'Arbouts-Cappel et contenant notamment des particules métalliques (Figure 107a), des particules marines (Figure 107e), des particules mixtes constituées d'oxydes métalliques en mélange avec des composés carbonés (Figure 107b et Figure 107c) ou des aluminosilicates (Figure 107g), des suies (Figure 107d), des aluminosilicates (Figure 107h) et des particules en mélange interne complexe (Figure 107i).

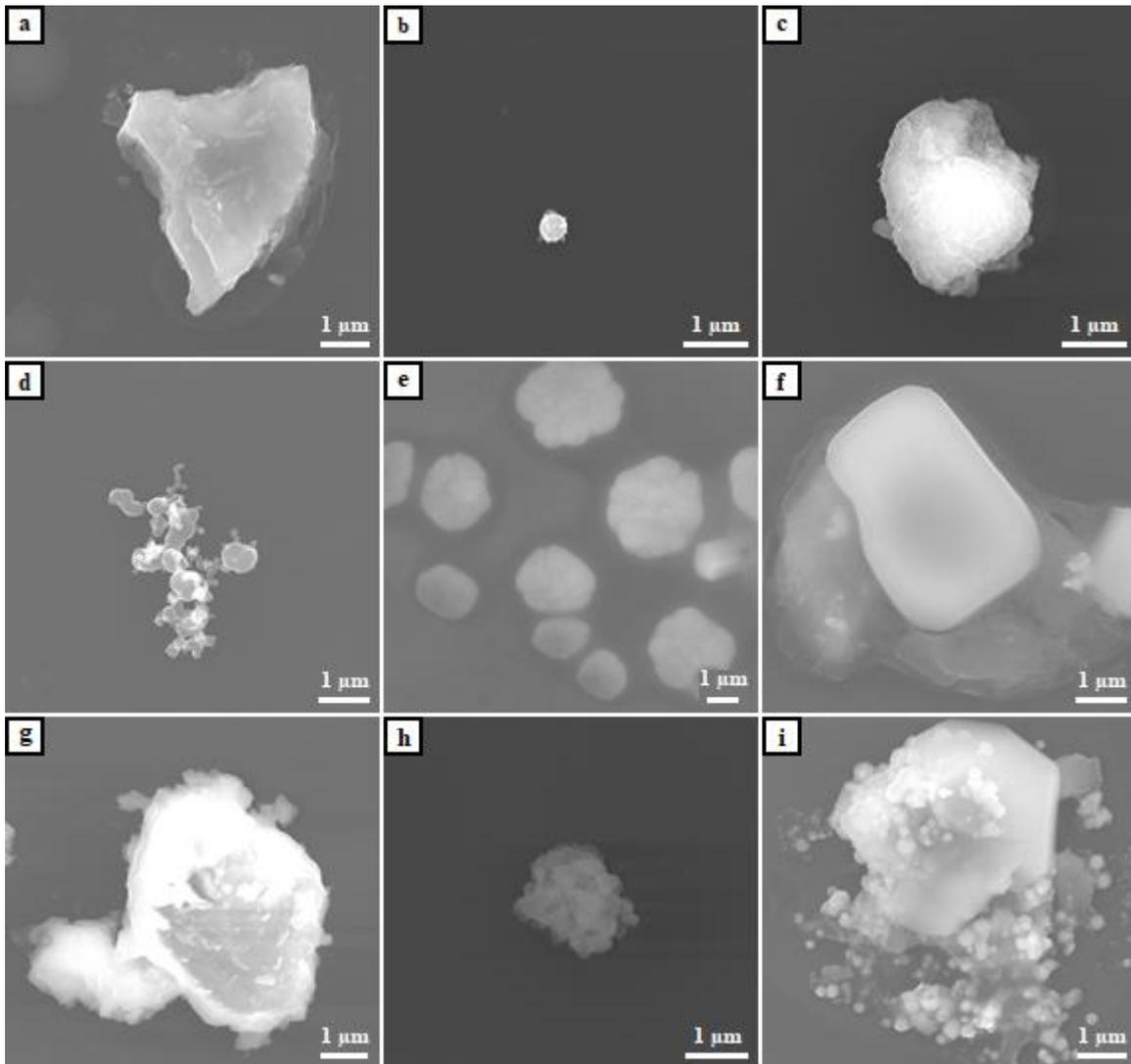


Figure 107 : Particules atmosphériques typiquement observées par cryo-MEB-EDX dans les échantillons collectés sur le site d'Armbouts-Cappel le 4 juillet 2017 : (a) particule d'oxyde de manganèse, (b) particule mixte oxyde de fer/particule carbonée, (c) particule d'oxyde de manganèse recouverte d'un coating de carbone, (d) particule de suie, (e) particule mixte chlorure de sodium/nitrate de sodium, (f) particule mixte de gypse/composés marins, (g) particule mixte oxyde de fer/aluminosilicate, (h) particule d'aluminosilicate, (i) particule mixte contenant des composés marins, des oxydes de fer et de la calcite

Type de particules	N° de cluster	Abondance relative	Composition élémentaire moyenne (% massique)
<i>Particules de suie</i>	1	2,2%	C(87,0) O(12,7)
<i>Particules carbonées</i>	2	14,0%	C(61,3) O(38,7)
<i>Particules d'oxydes de zinc</i>	3	2,2%	C(27,7) O(24,6) Zn(46,3)
<i>Particules de calcite</i>	4	3,7%	C(35,9) O(54,8) Ca(8,4)
<i>Particules carbonées âgées</i>	5	9,6%	C(39,7) O(55,4) Zn(3,7)
<i>Particules mixtes carbonées/nitrate d'ammonium</i>			
<i>d'ammonium</i>	6	7,4%	C(33) N(4,8) O(39,3)
<i>Particules mixtes K₂SO₄/carbonées</i>	7	10,3%	C(30,6) N(1,7) O(48,6) S(5,5) K(13,2)
<i>Particules mixtes oxydes de fer/carbonées</i>			
<i>fer/carbonées</i>	8	4,4%	C(32,5) O(32,7) Fe(32,6)
<i>Particules mixtes oxydes de manganèse/carbonées</i>			
<i>manganèse/carbonées</i>	9	38,2%	C(33,3) O(33,8) Cl(1,3) Mn(25,0) Zn(1,1) Pb(3,0)
<i>Particules mixtes gypse/carbonées</i>	10	1,5%	C(35,4) O(53,4) S(6,2) Ca(5,0)
<i>Particules mixtes NaNO₃/NaCl/carbonées</i>			
<i>NaNO₃/NaCl/carbonées</i>	11	2,9%	C(32,1) N(8,5) O(37,3) Na(6,5) Cl(15,6)

Tableau27a : Composition chimique élémentaire moyenne (en % massique) des grands types de particules identifiés dans la fraction submicronique sur le site récepteur d'Armbouts-Cappel

Type de particules	N° de cluster	Abondance relative	Composition élémentaire moyenne (% massique)
<i>Particules de suie</i>	1	1,2%	C(81,1) O(18,4)
<i>Particules carbonées</i>	2	7,7%	C(63,2) O(36,7)
<i>Particules de nitrate d'ammonium</i>	3	5,7%	C(29,0) N(10,2) O(54,1) Na(1,4) Cl(3,7)
<i>Particules de sulfate d'ammonium</i>	4	1,5%	C(26,1) N(11,3) O(53,9) S(7,2)
<i>Particules de nitrate de sodium</i>	5	11,2%	C(27,7) N(9,6) O(56,2) Na(3,8) S(1,5) Cl(3,3)
<i>Particules de nitrate de calcium</i>	6	5,0%	C(20,1) N(7,7) O(56,4) Na(1,6) Cl(4,4) Ca(7,3)
<i>Particules d'oxydes de Fe</i>	7	15,7%	C(27,9) N(1,2) O(34,9) Cl(1,9) Ca(1,1) Mn(1,0) Fe(29,3)
<i>Particules d'oxydes de Mn</i>	8	16,4%	C(26,8) N(2,0) O(38,9) Mn(23,8)
<i>Particules de calcite</i>	9	6,2%	C(30,7) O(52,4) F(1,3) Cl(2,2) Ca(10,5)
<i>Particules carbonées âgées</i>	10	2,5%	C(43,9) O(53,4) Cl(1,8)
<i>Particules mixtes carbonées/Cl</i>	11	7,7%	C(54,5) O(36,7) Si(1,4) Cl(5,0)
<i>Particules mixtes marines/carbonées</i>	12	2,0%	C(31,4) O(55,2) Na(5,5) Cl(5,5)
<i>Particules mixtes NaNO₃/NaCl</i>	13	8,0%	C(20,8) N(9,5) O(56,9) Na(5,0) S(1,3) Cl(5,2)
<i>Particules mixtes gypse/marines</i>	14	1,0%	C(24,6) O(55,0) F(1,1) Na(1,1) S(4,5) Cl(3,5) Ca(7,8)
<i>Particules mixtes aluminosilicates/carbonées</i>	15	2,5%	C(35,6) O(51,0) Al(3,5) Si(6,7) Cl(1,3)

Tableau 27b : Composition chimique élémentaire moyenne (en % massique) des grands types de particules identifiés dans la fraction supermicronique, sur le site d'Armbouts-Cappel

Le nombre de clusters identifiés ici (11 dans la fraction submicronique ; 13 au sein de la fraction supermicronique) est sensiblement le même que ceux identifiés le même jour (4 juillet 2017) sur le site source de Fort-Mardyck (de 10 à 15 selon la fraction granulométrique considérée). Ce qui change essentiellement c'est le nombre de clusters résultant d'un mélange interne, le plus souvent binaire, de particules de nature différente. Ils sont ici au nombre de sept dans la fraction submicronique et de cinq dans la fraction supermicronique, contre trois à quatre sur le site source. Dans les deux cas (sur le site source et le site récepteur), c'est au sein de la fraction submicronique que les particules en mélange binaire ou ternaire sont les plus nombreuses. C'est

notamment le cas des particules ayant une composante carbonée (particules du type "mixtes carbonées"), beaucoup plus nombreuses sur le site récepteur. Certaines d'entre elles existaient déjà sur le site source (comme le mélange nitrate d'ammonium/matière organique), d'autres non, comme les mélanges entre oxydes de fer et de manganèse, à l'évidence d'origine industrielle et matière organique ou encore les associations gypse/matière organique. Nous attribuons donc l'apparition de ces nouveaux types de particules à des phénomènes de condensation d'espèces organiques volatiles, lors du transport de ces particules à travers l'agglomération dunkerquoise, ces composés organiques volatils (COV) pouvant notamment avoir pour origine le trafic automobile au sein de l'agglomération et dans sa périphérie (Autoroute A16). Il est également possible, compte-tenu de leur faible abondance à l'état "pur" (de 1 à 2% de l'ensemble analysé), que des particules de suie, ayant la même origine automobile, se soient agglomérées, durant ce transport entre source et récepteur, aux particules préexistantes.

On remarquera enfin que la composante marine, très présente ce jour-là, 4 juillet, sur le site source, a considérablement décru, les particules constituées uniquement de chlorure de sodium n'étant plus détectées sur le site récepteur. Seules subsistent des particules en mélange interne associant NaCl à du nitrate de sodium, du gypse ou encore de la matière organique.

V.2. Le Puythouck, 5 juillet 2017

L'abondance relative des grands types de particules identifiés sur le site récepteur du Puythouck le 5 juillet 2017 est présentée sur la Figure 108. Le nombre de particules analysées par classe granulométrique est indiqué au bas de chaque histogramme. Les Tableaux 28a et 18b, rassemblent, comme précédemment, les compositions chimiques élémentaires moyennes de chaque cluster. Les éléments structurants sont indiqués en gras et ceux représentant moins de 1% en masse des particules ne sont pas reportés. Sont également reportés en Annexe les histogrammes représentant les abondances élémentaires massiques des éléments structurants de chacun des clusters apparaissant dans les tableaux 28a et 28b.

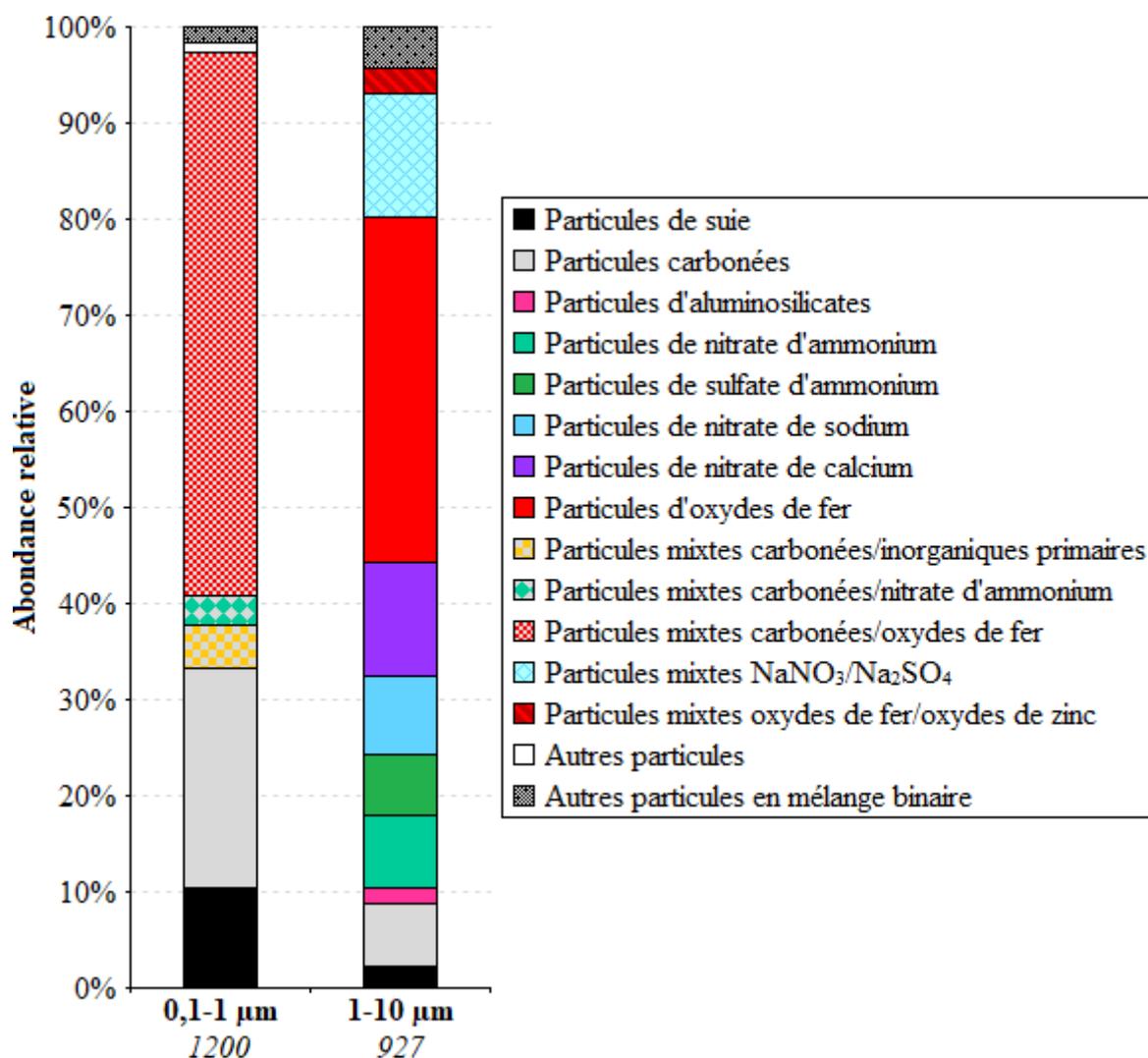


Figure 108 : Abondance relative des grands types de particules collectées sur le site du Puythouck

La Figure 109 est une photo représentative des observations réalisées sur les échantillons collectés le 5 juillet 2017 sur le site du Puythouck et contenant notamment des particules de suies (a), des particules d'aluminosilicates en mélange externe (b) ou interne avec des particules de calcite (c) et des particules mixtes d'oxydes de fer et composés secondaires.

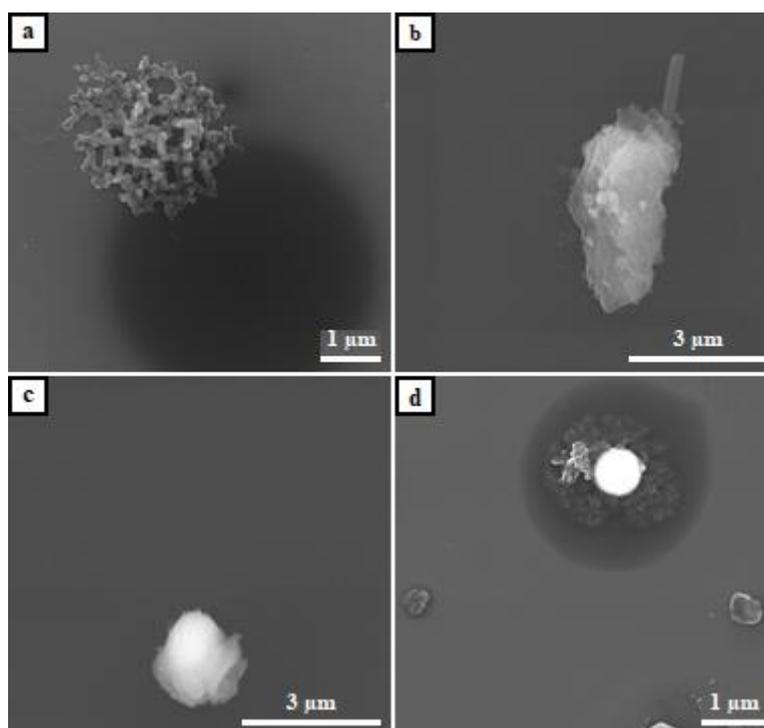


Figure 109 : Particules atmosphériques typiquement observées par MEB-EDX dans les échantillons collectés sur le site du Puythouck le 5 juillet 2017 : (a) particule de suie, (b) particule d'aluminosilicate, (c) particule mixte aluminosilicate/calcite et (d) particule mixte d'oxyde de fer entourée de composés secondaires

Type de particules	N° de cluster	Abondance relative	Composition élémentaire moyenne (% massique)
<i>Particules de suie</i>	1	10,5%	C(84,2) O(15,6)
<i>Particules carbonées</i>	2	22,8%	C(71,0) O(27,9)
<i>Particules mixtes</i>			
<i>carbonées/inorganiques primaires</i>	3	4,3%	C(60,7) O(29,5) K(9,3)
<i>Particules mixtes carbonées/nitrate d'ammonium</i>	4	3,1%	C(60,2) N(14,6) O(23,8) S(1,1)
<i>Particules mixtes carbonées/oxydes de fer</i>	5	56,8%	C(46,4) O(27) Fe(26,2)

Tableau 28a : Composition chimique élémentaire moyenne (en % massique) des grands types de particules identifiés dans la fraction submicronique, collectées sur le site du Puythouck

Type de particules	N° de cluster	Abondance relative	Composition élémentaire moyenne (% massique)
<i>Particules de suie</i>	1	2,3%	C(81,4) O(18,2)
<i>Particules carbonées</i>	2	6,6%	C(69,0) N(1,7) O(27,3) Fe(1,3)
<i>Particules de nitrate d'ammonium</i>	3	7,4%	C(28,8) N(11,2) O(56,4)
<i>Particules de sulfate d'ammonium</i>	4	6,5%	C(28,5) N(11,1) O(53,4) S(5,0) K(1,1)
<i>Particules de nitrate de sodium</i>	5	8,1%	C(22,7) N(12,4) O(60,0) Na(3,5)
<i>Particules de nitrate de calcium</i>	6	11,6%	C(21,8) N(9,1) O(58,5) Ca(5,6)
<i>Particules d'oxydes de Fe</i>	7	36,0%	C(20,6) N(2,2) O(37,5) Fe(36,8)
<i>Particules d'aluminosilicates</i>	9	1,7%	C(25,1) N(3,6) O(53,8) Al(4,7) Si(9,4) K(1,3)
<i>Particules mixtes NaNO₃/Na₂SO₄</i>	10	12,6%	C(23,4) N(10,3) O(59,1) Na(3,5) S(2,6)
<i>Particules mixtes oxydes de Fe/oxydes de Zn</i>	11	2,3%	C(19,1) O(29,7) Fe(30,1) Zn(19,3)

Tableau 28b : Composition chimique élémentaire moyenne (en % massique) des grands types de particules identifiés dans la fraction supermicronique, collectées sur le site du Puythouck

Nous avons vu précédemment que, le même jour, 5 juillet 2017, la proportion de particules sur le site source, dont la présence peut, sans ambiguïté aucune, s'expliquer par les activités métallurgiques et sidérurgiques sur la zone, ainsi que par le trafic routier sur les sites industriels, est beaucoup plus importante que lors de l'échantillonnage réalisé la veille au même endroit. Cela se traduit notamment par l'abondance des particules d'oxyde de fer (près de 60% des particules analysées dans la fraction supérieure au micron), ainsi que par la proportion d'aérosols carbonés (suie et matière organique particulaire - MOP) qui atteint 45% dans la fraction submicronique, en raison notamment de la présence d'une cokerie à proximité immédiate de notre lieu de prélèvement. La présence de cette cokerie, ainsi que le trafic routier sur le site industriel, pouvaient également expliquer la forte proportion d'oxydes de fer en mélange interne avec des suies ou de la matière organique dans la fraction submicronique (plus de 38% du total).

Ce qui est remarquable sur notre site récepteur le même jour, c'est que cette proportion d'oxydes de fer en mélange interne avec des aérosols carbonés (ou présentant un enrobage organique) a encore augmenté, atteignant près de 57% des particules analysées au sein de la fraction submicronique, alors que dans le même temps la proportion d'aérosols carbonés "purs" (suie et MOP) a diminué (environ un tiers du total, contre 45% à la source). Cela traduit selon

nous le même phénomène de "vieillesse" de ces particules riches en fer, que nous avons mis en évidence sur le site d'Armbouts-Cappel, particules ayant évolué en traversant la zone urbaine, soit par condensation d'espèces organiques volatiles, pouvant notamment avoir pour origine le trafic automobile, soit en s'agglomérant avec des suies ou de la MOP, ayant elles-mêmes, au moins en partie, une origine automobile.

Cette évolution rapide de la charge particulaire atmosphérique, sur quelques kilomètres de distance, peut également s'apprécier en considérant l'augmentation des aérosols inorganiques secondaires (nitrate et sulfate d'ammonium) qui ne représentaient, à la source, que moins de 2% des particules de la fraction 1-10 μm , alors que sur le site récepteur, elles représentent dorénavant environ 14% de cette même classe supermicronique.

VI. Évolution de l'état de mélange

VI.1. Analyse globale des échantillons de la campagne de mesures

En plus d'avoir été échantillonnées sur grilles MET pour l'analyse individuelle par cryo-MEB-EDX, les particules ont également été collectées sur membranes en polycarbonate. Ces membranes ont été coupées en deux parties égales : une première partie a été analysée par chromatographie ionique pour obtenir les concentrations en éléments majeurs inorganiques solubles (alcalins, alcalino-terreux, sulfates, chlorures, fluorures et nitrates) et la seconde partie a été analysée par ICP-OES pour mesurer les concentrations en métaux (Al, Fe, Mn, Ti, Zn) et ce pour chaque site et chaque classe granulométrique. Les résultats de ces analyses globales sont présentés dans le Tableau.

Les valeurs des concentrations analysées pour les échantillons prélevés au site source le 4 juillet 2017 étant toutes inférieures aux limites de détection, elles ne sont pas indiquées dans ce tableau. Dans ce cas particulier, l'analyse globale a été réalisée par MEB-EDX, en moyennant les spectres d'émission X de l'ensemble des particules analysées (voir Chapitre 2).

0,1 - 1 μm	04/07/2017		05/07/2017		1 - 10 μm	04/07/2017		05/07/2017	
	Armbouts-Cappel (récepteur)	Fort-Mardyck (source)	Puythouck (récepteur)			Armbouts-Cappel (récepteur)	Fort-Mardyck (source)	Puythouck (récepteur)	
Al	< LD	193,5	88,1		Al	508	138,7	95,2	
Fe	72,9	2814,3	1331		Fe	2836,9	1954,8	453,6	
Mn	< LD	152,4	45,8		Mn	62,8	44,6	< LD	
Ti	< LD	23,8	< LD		Ti	31,8	12,5	< LD	
Zn	< LD	400	41,7		Zn	55,4	92,9	< LD	
F	27,4	< LD	< LD		F	30,1	< LD	< LD	
Cl ⁻	248,8	541,1	36,9		Cl ⁻	703,9	268,5	68,5	
Na ⁺	157,1	227,4	48,2		Na ⁺	915,8	308,3	188,1	
K ⁺	179,2	277,4	44		K ⁺	153	75,6	36,9	
Mg ²⁺	< LD	< LD	< LD		Mg ²⁺	88,7	< LD	< LD	
Ca ²⁺	1397	2304,8	1976,2		Ca ²⁺	2027,4	2293,5	1981,5	
N	1501,2	962,5	329,8		N	2369,9	550	369,6	
S	343,2	285,1	132,1		S	186,6	98,2	40,5	

*LD : Limite de Détection

Tableau 29 : Concentrations en éléments majeurs inorganiques solubles et en métaux exprimées en ng/m^3 selon la classe granulométrique considérée

VI.2. Evolution de l'indice d'état de mélange

Nous avons vu dans le paragraphe 3 que les particules considérées comme caractéristiques des émissions de la zone source industrielle, et notamment des émissions métallurgiques, voyaient leur composition chimique évoluer sur quelques kilomètres de distance, notamment en raison d'interactions avec les émissions des zones urbaine et périurbaine traversées. Afin de quantifier cette évolution, nous avons donc procédé au calcul d'un indice d'état de mélange, dans la métrique de [Riemer & West \[2013\]](#). Cet indice d'état de mélange χ a été calculé pour chacun des échantillons à partir des données d'analyse individuelle et des données d'analyse globale selon la méthodologie présentée au Chapitre 2. Les valeurs d'indice d'état de mélange pour chacun des échantillons ainsi que les diversités intraparticulaire D_a et interparticulaire D_r sont résumées dans le Tableau ci-dessous et représentées, sous forme d'histogrammes, dans la Figure 110 présentant les valeurs d'indice d'état de mélange χ ainsi obtenues pour chacun des échantillons de la campagne. Plus la barre de l'histogramme est haute, plus le mélange interne de la population de particules est important. Rappelons qu'une augmentation de l'indice d'état

de mélange représente un accroissement du degré d'hétérogénéité moyen de la composition chimique des particules individuelles.

Date	Site	Taille des particules	Diversité intraparticulaire D_α	Diversité interparticulaire D_γ	Indice d'état de mélange χ
04/07/2017	Fort-Mardyck (source)	0,25 - 1 μm	3,26	8,36	39%
		1 - 2,5 μm	3,28	6,70	49%
		2,5 - 10 μm	2,81	5,02	56%
04/07/2017	Armbouts-Cappel (récepteur)	0,1 - 1 μm	4,17	4,49	93%
		1 - 10 μm	3,97	6,41	62%
05/07/2017	Fort-Mardyck (source)	0,1 - 1 μm	2,17	6,13	35%
		1 - 10 μm	3,17	4,87	65%
05/07/2017	Puythouck (récepteur)	0,1 - 1 μm	2,13	3,88	55%
		1 - 10 μm	3,13	3,60	87%

Tableau 30 : Valeurs des diversités intra- et interparticulaire et des indices d'état de mélange associés pour chacun des échantillons

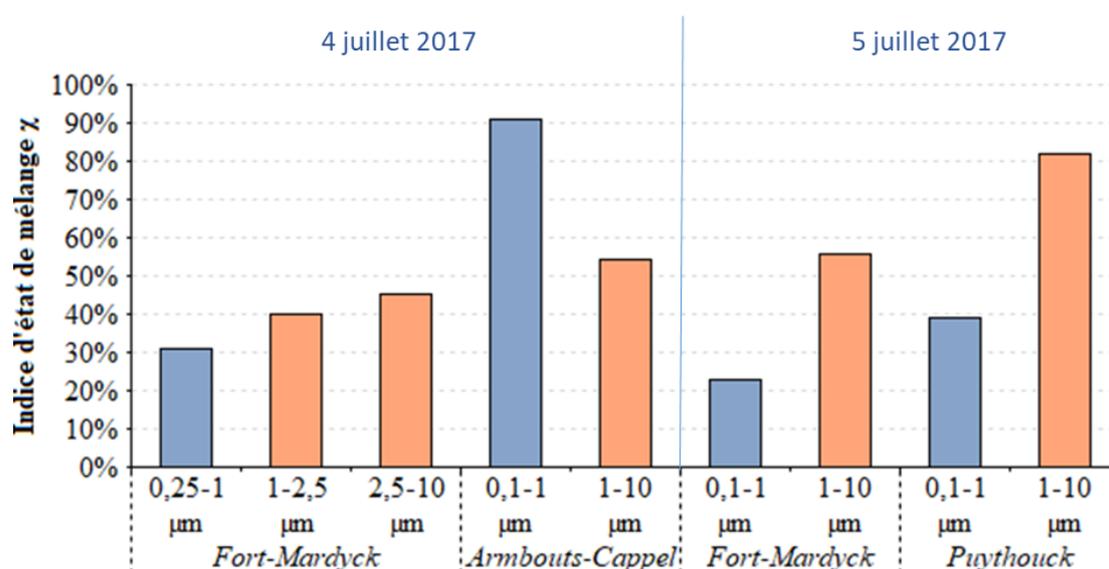


Figure 110 : Histogrammes représentant les valeurs des indices d'état de mélange χ pour chacun des sites de prélèvements, selon la classe granulométrique considérée (en bleu pour la fraction submicronique et en orange pour la fraction supermicronique)

On remarque en premier lieu qu'à la source, l'indice d'état de mélange calculé est toujours plus élevé dans la fraction supérieure au micron, que dans la fraction submicronique. En examinant les données du Tableau , on s'aperçoit que cela est avant tout dû à une diminution de la diversité interparticulaire, plutôt qu'à une augmentation de la diversité intraparticulaire, qui a même plutôt tendance à diminuer, très légèrement, le 4 juillet. Cela signifie que les particules sont plutôt moins différentes dans la fraction grossière de l'aérosol que dans la fraction fine, ce que suggère l'analyse statistique réalisée précédemment, le nombre de clusters dans la fraction supérieure au micron étant toujours inférieur (ou au mieux égal) au nombre de catégories identifiées dans la fraction fine.

En second lieu, on s'aperçoit que, quelle que soit la classe granulométrique considérée, l'indice d'état de mélange augmente, pour chacune des journées de mesures, entre le site source et le site récepteur. Cette double constatation cache cependant des réalités assez différentes selon le cas.

Le 4 juillet, en effet, en dépit de la diminution drastique de la composante marine, très présente sur le site source, la diversité interparticulaire diminue peu, alors que la diversité intraparticulaire augmente assez fortement, traduisant ainsi, sous une forme quantifiée, la réactivité des particules, notamment d'origine métallurgique/sidérurgique, vis-à-vis des COV ou de la MOP lors du survol de la zone urbaine.

Il en va tout autrement le 5 juillet : la diversité intraparticulaire reste sensiblement constante sur le site récepteur, comprise entre 2,13 et 3,13 selon la fraction granulométrique, contre 2,17 à 3,17 pour les particules "source". En revanche, la diversité interparticulaire diminue fortement, passant d'une valeur de cinq à six à moins de quatre. Ceci peut être relié au fait que l'on trouve, à la source, d'une part des types de particules de compositions assez bien définies, telles que les suies et la MOP, très riches en carbone (45% du total dans la fraction fine) ou les oxydes de fer (60% du total dans la fraction grossière) et d'autre part des particules en mélange interne, telles que les particules riches en fer et associées à des particules carbonées, en mélange interne binaire, et qui représentent 38% du total dans la fraction fine.

On retrouve en fait une grande partie de ces particules en mélange interne binaire sur le site récepteur du Puythouck (oxydes de fer et de zinc, oxydes de fer/particules carbonées, particules carbonées associées à des sels de potassium), ce qui limite l'évolution de la diversité intraparticulaire, en dépit de l'apparition de nouvelles particules ($\text{NaNO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$, particules mixtes carbonées/nitrate d'ammonium, notamment), mais également contraint l'évolution de la diversité interparticulaire, tout ceci conduisant finalement à une augmentation limitée de l'indice d'état de mélange.

VII. Apport de la cryo-microscopie à l'étude de la réactivité des particules inorganiques caractéristiques d'un environnement sous forte influence industrielle

VII.1. Caractérisation à l'échelle individuelle de particules collectées en zone industrielle

En premier lieu, la méthodologie analytique développée au cours de ce travail a permis de mettre en évidence la variabilité chimique importante des particules collectées dans un environnement industriel en milieu côtier. En effet, le 4 juillet 2017, les particules collectées en zone "source" sont principalement d'origine marine et associées à des particules métalliques d'oxydes de fer et d'oxydes de manganèse, d'origine à l'évidence industrielle, ainsi qu'à des particules minérales. De plus, quelle que soit la fraction granulométrique considérée (0,25-1 μm ; 1-2,5 μm ou 2,5-10 μm), une proportion notable des aérosols se trouve en mélange externe. En revanche, le 5 juillet 2017, les particules à la source sont essentiellement métalliques et carbonées, soit en mélange interne pour la fraction submicronique, soit en mélange externe pour la fraction supermicronique.

Cette variabilité, que l'on retrouve sur les sites "récepteurs", a des conséquences sur l'indice d'état de mélange. Tous nos prélèvements ayant été réalisés en fin de matinée - début d'après-midi, les variations de χ constatées ne sembleraient donc pas liées à une variabilité des conditions d'environnement, à l'échelle journalière, comme cela a pu être montré dans d'autres études [Healy *et al.*, 2014]. En revanche, il a été démontré que les variations de D_a , D_γ et χ peuvent être dépendantes de l'origine des masses d'air et de la dynamique des basses couches [O'Brien *et al.*, 2015]. Cela semble être le cas ici, dans la mesure où les résultats obtenus sur le site "source" le 4 juillet traduisent une influence marine marquée, en accord avec les directions et forces du vent local ce jour-là. Par vent faible et de secteur nord, cette influence marine est beaucoup moins marquée le lendemain 5 juillet.

D'une manière générale les valeurs d'indice obtenues sur le site source peuvent être considérées comme relativement basses et correspondant à des particules essentiellement en mélange externe, c'est-à-dire dont la diversité interparticulaire est bien plus élevée que la diversité intraparticulaire [Ching *et al.*, 2017]. Ces auteurs évoquent, dans le cas d'une diversité intraparticulaire faible, l'existence d'un "bruit de fond" continu, hypothèse que nous ne pouvons

corroborer, en raison du nombre limité d'échantillonnages réalisés. Il est de même difficile de relier une variation de l'indice d'état de mélange à la source aux variations quotidiennes des activités industrielles qui, la plupart du temps, ne se déroule pas de manière continue, comme le relargage de certains produits de combustion [Healy *et al.*, 2014]. On peut néanmoins relever la quasi-absence de particules de suie le 4 juillet sur le site source de Fort-Mardyck, alors que celles-ci sont abondantes le 5 juillet. Il est alors probable, comme souligné plus haut, que ces suies proviennent en grande partie des émissions discontinues des fours de cokerie du site sidérurgique situé à proximité immédiate de notre lieu d'échantillonnage.

On constate en outre que la diversité intraparticulaire D_α diminue entre les prélèvements du 4 et du 5 juillet sur le site source, alors que la diversité interparticulaire D_γ reste sensiblement constante. Ceci pourrait s'expliquer par un apport de particules fraîchement émises plus important le 5 juillet [Fraund *et al.*, 2017], ce qui est cohérent avec une plus grande proportion, ce jour-là, de particules liées aux activités métallurgiques et sidérurgiques toutes proches. Il convient cependant de rester prudent dans ce contexte, dans la mesure où le carbone n'a pas été mesuré à l'échelle du matériau particulaire dans son ensemble, en raison du substrat de collection employé (polymère organique). Fraund *et al.* [2017] ont en effet montré que le choix des éléments utilisés dans le calcul de l'indice d'état de mélange est important, le fait d'ajouter ou enlever un élément pouvant modifier notablement la valeur des indices obtenus.

VII.2. Evolution des particules entre la zone source et les sites récepteurs

Comme indiqué précédemment, la détermination quantitative de l'état de mélange, via le calcul de l'indice χ , permet de rendre compte plus précisément de ce que l'on nomme plus généralement et qualitativement, le "vieillissement" des aérosols.

À cet égard, les résultats obtenus le 4 juillet 2017, résumés sur la Figure 111 sont assez représentatifs.

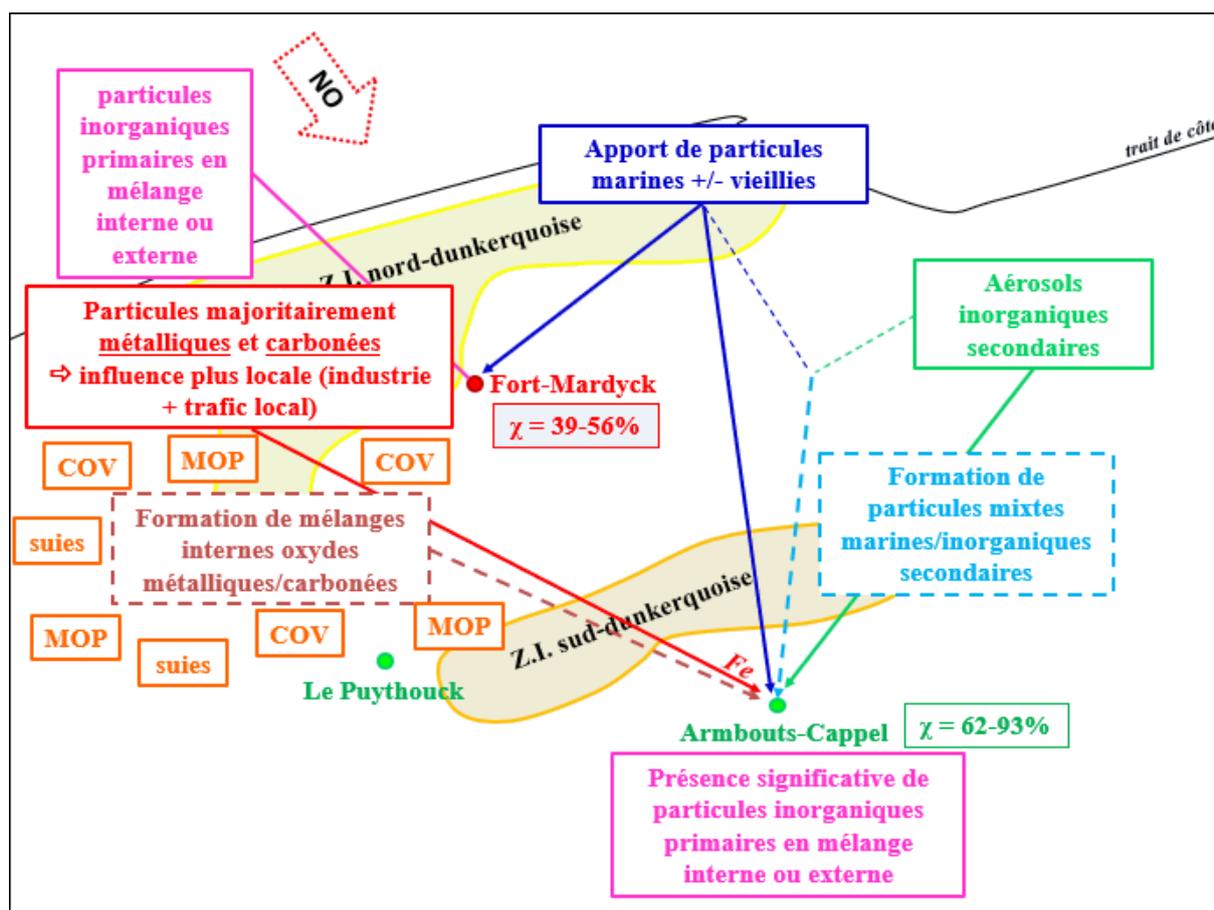


Figure 111 : Schéma bilan des particules identifiées dans les prélèvements collectés le 4 juillet 2017 et des processus atmosphériques associés supposés

L'indice d'état de mélange augmente en effet très nettement entre la source et le récepteur, passant de 39-56% sur le site source à 62-93% sur le site récepteur, selon la fraction granulométrique considérée. Cela est essentiellement dû, comme indiqué au §V, à une augmentation de la diversité intraparticulaire D_α , la diversité interparticulaire D_γ étant quasiment stable.

Cette augmentation de D_α est due essentiellement à deux facteurs :

- l'apparition d'un grand nombre de particules carbonées en mélange interne avec des aérosols inorganiques secondaires (nitrate d'ammonium), des oxydes de fer et de manganèse, du gypse, du sulfate de potassium, des sels marins et des aluminosilicates
- la disparition des sels marins fraîchement émis, composés uniquement de chlorure de sodium, au profit de sels marins évolués, composés de nitrate de sodium la plupart du temps en mélange interne avec NaCl ou de la matière organique.

À cette tendance lourde s'oppose simplement l'apparition de deux nouvelles catégories d'aérosols inorganiques secondaires, constituées de sulfate et nitrate d'ammonium, ce qui renforcerait la diversité interparticulaire.

Ces observations semblent aller à l'encontre des conclusions de O'Brien *et al.* [2015] qui ont montré, dans leur cas, que les populations de particules présentant une proportion relative de particules marines importante ont un indice d'état de mélange élevé, alors qu'ici la proportion de particules d'origine marine diminue entre la source et le récepteur. Mais, dans notre cas, c'est plus la réactivité des sels marins, conduisant à des mélanges internes plus ou moins complexes et diversifiés, qui contribue à l'augmentation de D_a et donc à l'augmentation de l'indice d'état de mélange.

On observe également, sur le site récepteur, des particules de suie, absentes du site source. Toujours selon O'Brien *et al.* [2015], il semblerait que l'augmentation de la proportion relative de particules de suie puisse conduire à une population plus hétérogène, et donc à une augmentation de l'indice d'état de mélange, du fait de l'augmentation de la diversité intraparticulaire. Mais dans notre cas, ces suies ne représentent qu'une faible proportion du total (1 à 2%) et ne semblent pas conduire à de nouvelles particules de composition hétérogène.

La situation est très différente le 5 juillet, dans la mesure où la diversité intraparticulaire reste sensiblement constante alors que la diversité interparticulaire diminue, lorsque l'on compare les sites source et récepteur. Ceci conduit cette fois à une augmentation limitée de l'indice d'état de mélange, en dépit de l'apparition de nouveaux types de particules en mélange binaire sur le site récepteur, comme le montre la Figure 112. Toutefois, le cas des oxydes de fer, très abondants à la source (60% du total, environ, dans la fraction 1-10 μm) est caractéristique de l'évolution rapide des aérosols à l'échelle urbaine à laquelle nous sommes confrontés. Ces particules ne représentent plus que 36% de la fraction supermicronique sur le site récepteur du Puythouck, mais près de 57% des particules de la fraction submicronique et sont alors constituées d'oxydes de fer associés à de la matière organique, ce qui tend à démontrer la réactivité de cette catégorie d'aérosols industriels. Le "glissement" granulométrique constaté peut quant à lui s'expliquer par la diminution de la masse volumique apparente de ces aérosols de fer, après qu'ils aient incorporé de la matière organique beaucoup moins dense que le "noyau" d'oxyde de fer.

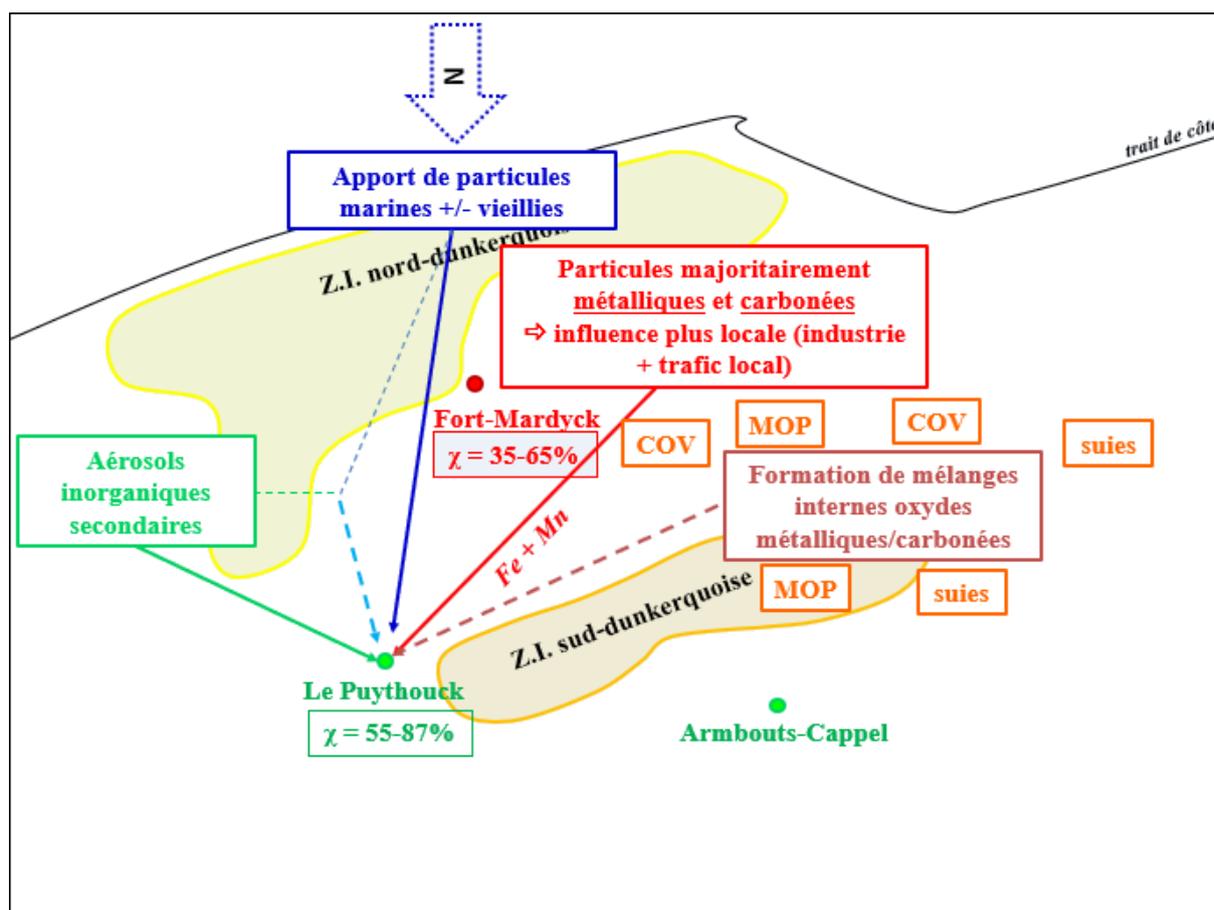


Figure 112 : Schéma bilan des particules identifiées dans les prélèvements collectés le 5 juillet 2017 et des processus atmosphériques associés supposés

En résumé, les résultats de cette campagne de mesures ont permis de mettre en évidence des processus de vieillissement rapide des aérosols, entre leur point d'émission en zone industrielle et des sites périurbains. L'originalité de notre approche a été d'utiliser pour cela des analyses individuelles de particules par cryo-MEB-EDX, nous permettant ainsi de pouvoir caractériser l'indice d'état de mélange à l'échelle particulaire et non moléculaire, prenant en compte l'azote dans le calcul de l'indice d'état de mélange. Le fait de pouvoir quantifier l'azote à l'échelle de la particule individuelle nous a permis notamment d'étendre l'étude des aérosols inorganiques secondaires (AIS), dont le comportement est bien souvent étudié, à l'heure actuelle, en ne considérant que le soufre comme traceur de ces AIS [Bondy *et al.*, 2018].

Conclusion

De nombreuses études scientifiques ont démontré le caractère néfaste de la pollution particulaire atmosphérique à court et long termes sur la santé humaine. De plus, cette pollution particulaire influe sur les propriétés radiatives de l'atmosphère et joue un rôle non négligeable sur l'évolution du climat. Comme souligné par le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat [IPCC, 2013], il est donc nécessaire de mieux caractériser les sources, la réactivité et les puits des différents constituants atmosphériques (et donc des particules d'aérosols), afin de mieux contraindre les points d'incertitudes restants dans la compréhension du système climatique. Dans cette optique, l'objectif de cette thèse était de rendre compte d'une éventuelle évolution physico-chimique des aérosols inorganiques industriels au cours de leur transport en champ proche (échelle urbaine), ce qui nécessiterait de développer une méthodologie d'analyse par cryo-microscopie adaptée à l'étude de composés semi-volatils abondamment présents au sein de l'aérosol secondaire.

La cryo-microscopie telle que nous la connaissons est maintenant utilisée depuis une trentaine d'années et avec le Prix Nobel de Chimie décerné l'an dernier aux chercheurs qui l'ont mise au point, cette technique est plus que jamais d'actualité. Néanmoins, du fait qu'elle ait été développée au départ pour des applications biologiques, le protocole d'observation par cryo-microscopie proposé par le constructeur de notre système de cryo-préparation a nécessité des ajustements afin de pouvoir être utilisé, en routine, pour l'analyse chimique de particules environnementales par cryo-MEB-EDX en mode automatisé et plus particulièrement pour les particules inorganiques secondaires. En effet, lors de nos premières observations, les grilles de microscopie analysées présentaient invariablement une "contamination" en glace après la cryo-préparation. C'est pourquoi, dans un premier temps, les étapes de cryo-préparation ont été modifiées afin d'éviter sa formation. Dans un second temps, il a également fallu déterminer les conditions optimales d'analyse des particules inorganiques secondaires, particulièrement délicates à analyser par microscopie électronique à température ambiante en mode automatisé

en raison de leur dégradation sous le faisceau électronique. Pour ce faire, nous avons réalisé une étude paramétrique sur plusieurs sels constitués d'éléments semi-volatils et travaillé sur des particules "modèles" submicroniques. Ce protocole d'analyse dans les conditions cryo a par ailleurs été validé sur particules atmosphériques de tailles comprises entre 200 nm et 10 µm, par comparaison d'analyses réalisées en mode cryo à des températures réalisées à température ambiante.

La seconde partie de ce travail de thèse a ensuite été consacrée à l'étude du vieillissement des aérosols inorganiques industriels en champ proche. Une campagne de mesures a ainsi permis de collecter des particules d'origine industrielle afin d'étudier l'évolution de leurs caractéristiques physico-chimiques, dont leur état de mélange, entre la source et deux sites récepteurs qui en sont éloignés d'environ 2000 à 4000 mètres.

Nous avons pour cela calculé les modifications de l'indice d'état de mélange introduit par [Riemer & West](#) en 2013. Nous avons ainsi montré qu'à la source, l'indice d'état de mélange calculé est toujours plus élevé dans la fraction supérieure au micron que dans la fraction submicronique. Cela est dû à une diversité interparticulaire plus faible dans les particules supérieures au micron où certaines catégories de particules (NaCl, Fe_xO_y, NaCl/NaNO₃) sont beaucoup plus abondantes que les autres.

Cet indice d'état de mélange augmente ensuite entre le site "source" et nos sites "récepteurs", notamment, à Armbouts-Cappel, au travers d'une augmentation de la diversité intraparticulaire. Cela est dû, dans de nombreux cas, à l'apparition de mélanges internes, au sein de particules présentes à l'état "pur" à la source, mélanges liés à une association à de la matière organique. Cette association est très probablement due à des phénomènes de "coating" liés à l'adsorption de COV à la surface de ces particules ou encore à l'agrégation de ces "particules sources" avec des aérosols carbonés durant leur trajet en milieu urbain, avant d'atteindre nos sites récepteurs. Nous avons également mis en évidence, dans certains cas (site récepteur du Puythouck), l'apparition d'aérosols inorganiques secondaires (sulfate et nitrate d'ammonium) qui étaient quasiment absentes à la source.

En perspectives, bien que nous ayons réussi à améliorer l'analyse de composés semi-volatils tel que le nitrate de potassium suite à l'optimisation du protocole de cryo-microscopie, il n'en demeure pas moins que pour des sels inorganiques secondaires très fragiles comme le nitrate d'ammonium, le signal n'a pu être détecté que pour 20% des particules analysées. Même si nous nous sommes placés dans les conditions les plus contraignantes (analyses de particules

submicroniques), il serait nécessaire d'améliorer encore le protocole d'analyse de ces particules par cryo-microscopie. Une piste à envisager serait d'utiliser la métallisation au cours du protocole de cryo-préparation, en appliquant, par exemple, une mince couche de platine sur les supports de collection vierges et en ajoutant une seconde couche sur le support de collection après collecte. Le platine est un choix intéressant car tout d'abord il est peu ou pas détecté dans les particules environnementales. De plus, les raies L (entre 9 et 11 keV) et M (autour de 2 keV) du platine ne risquent pas de créer d'interférences avec des éléments constituant fréquemment les particules environnementales, comme celles de notre étude. Enfin, l'avantage du platine est d'être plus conducteur que le carbone constitutif des grilles MET, il permettrait ainsi une évacuation plus efficace des charges de l'échantillon et donc une limitation du phénomène de "beam damage" subi par les sels inorganiques secondaires.

Concernant l'indice d'état de mélange χ , notre étude s'est concentrée sur l'étude de l'évolution de l'indice d'état de mélange entre source et site en zone péri-urbaine et a mis en évidence la variation importante des indices de diversité intra- et interparticulaires. Il serait bon dorénavant de compléter cette première étude par une étude temporelle sur un même site, afin de mieux comprendre les phénomènes responsables de l'évolution de ces indices de diversité.

Références bibliographiques

- Ault, A. P., Gaston, C. J., Wang, Y., Dominguez, G., Thiemens, M. H. & Prather, K. A. (2010). Characterization of the single particle mixing state of individual ship plume events measured at the port of Los Angeles. *Environmental Science & Technology* **44**, 1954-1961
- Ault, A. P. & Axson, J. L. (2016). Atmospheric aerosol chemistry: spectroscopic and microscopic advances. *Analytical Chemistry* **89**, 430-452
- Bhattu, D. & Tripathi, S. (2015). CCN closure study: effects of aerosol chemical composition and mixing state. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **120**, 766-783
- Boldo, E., Medina, S., Le Tertre, A., Hurley, F., Mücke, H.-G., Ballester, F. & Aguilera, I. (2006). Apheis: Health impact assessment of long-term exposure to PM_{2.5} in 23 European cities. *European Journal of Epidemiology* **21**, 449-458
- Bond, T. C. & Bergstrom, R. W. (2006). Light absorption by carbonaceous particles: an investigative review. *Aerosol Science and Technology* **40**, 27-67
- Bondy, A. L., Bonanno, D., Moffet, R. C., Wang, B., Laskin, A. & Ault, A. P. (2018). The diverse chemical mixing state of aerosol particles in the southeastern United States. *Atmospheric Chemistry and Physics* **18**, 12595-12612
- Borgie, M. (2014). Étude des particules fines et ultrafines en suspension dans l'air au Liban : caractérisation physicochimique et évaluation des effets toxicologiques sur des cellules pulmonaires humaines BEAS-2B. Thèse de doctorat, Université Littoral Côte d'Opale
- Bréant, C. (2017). Variabilité régionale de la densification de la neige polaire lors des grandes transitions climatiques. Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay
- Brüggeller, P. & Mayer, E. (1980). Complete vitrification in pure liquid water and dilute aqueous solutions. *Nature* **288**, 569
- Burton, E. F. & Oliver, W. F. (1935). The crystal structure of ice at low temperatures. *Proceedings of the Royal Society of London A* **153**, 166-172
- Calvo, A., Alves, C., Castro, A., Pont, V., Vicente, A. & Fraile, R. (2013). Research on aerosol sources and chemical composition: past, current and emerging issues. *Atmospheric Research* **120**, 1-28
- Castaing, R. (1952). Application des sondes électroniques à une méthode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique. Thèse de doctorat, Université de Paris

Bibliographie

- Cazeaux, J. (1995). Correlations between ionization radiation damage and charging effects in transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 60(3), 411-425
- Cazier, F., Genevray, P., Dewaele, D., Nouali, H., Verdin, A., Ledoux, F., Hachimi, A., Billet, S., Bouhsina, S., Shirali, P., Garçon, G., Courcot, D. (2016). Characterization and seasonal variations of particles in the atmosphere of rural urban and industrial areas: organic compounds. *Journal of Environmental Research* 147, 146-158
- Cesaroni, G., Badaloni, C., Gariazzo, C., Stafoggia, M., Sozzi, R., Davoli, M. & Forastiere, F. (2013). Long-term exposure to urban air pollution and mortality in a cohort of more than a million adults in Rome. *Environmental Health Perspectives* **121**, 324
- Chang, L.-P., Tsai, J.-H., Chang, K.-L. & Lin, J. J. (2008). Water-soluble inorganic ions in airborne particulates from the nano to coarse mode: a case study of aerosol episodes in southern region of Taiwan. *Environmental Geochemistry and Health* **30**, 291-303
- Chen, Y., Shah, N., Huggins, F. E. & Huffman, G. P. (2005). Characterization of ambient airborne particles by energy-filtered transmission electron microscopy. *Aerosol Science and Technology* **39**, 509-518
- Cheng, A., Fellmann, D., Pulokas, J., Potter, C. S. & Carragher, B. (2006). Does contamination buildup limit throughput for automated cryoEM? *Journal of Structural Biology* **154**, 303-311
- China, S., Scarnato, B., Owen, R. C., Zhang, B., Ampadu, M. T., Kumar, S., Dzepina, K., Fialho, P., Perlinger, J. A., Hueber, J., Helmig, D., Mazzoleni, L. R. & Mazzoleni, C. (2015). Morphology and mixing state of aged soot particles at a remote marine free troposphere site: implications for optical properties. *Geophysical Research Letters*, **42(4)**, 1243-1250
- Ching, J., Riemer, N. & West, M. (2016). Black carbon mixing state impacts on cloud microphysical properties: effects of aerosol plume and environmental conditions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **121**, 5990-6013
- Ching, P. P., Fast, J. D., West, M. & Riemer, N. (2017). Metrics to quantify the importance of mixing state for CCN activity. Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), Richland, WA (US)
- Ching, J. & Kajino, M. (2018). Aerosol mixing state matters for particles deposition in human respiratory system. *Scientific Reports* **8**, 8864
- Chiu, W., Knapek, E., Jeng, T. W. & Dietrich, I. (1981). Electron radiation damage of a thin protein crystal at 4K. *Ultramicroscopy*, 6, 291-295
- Cliff, G. & Lorimer, G. W. (1972). Quantitative analysis of thin metal foils using EMMA-4, the ratio technique. Proceedings of the 5th European Congress on Electron Microscopy, the Institute of Physics, London, 140-141
- Cohen, A. J., Anderson, H. R., Ostra, B., Pandev, K. D., Krzyzanowski, M., Künzli, N., Gutschmidt, K., Pope, A., Romieu, I., Samet, J. M. & Smith, K. (2005). The global burden

- of disease due to outdoor air pollution. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A* **68**, 1301-1307
- Collins, D. B., Ault, A., Moffet, R. C., Ruppel, M. J., Cuadra-Rodriguez, L. A., Guasco, T. L., Corrigan, C. E., Pedler, B. E., Azam, F., Aluwihare, L. I., Bertam, T. H., Roberts, G. C., Grassian, V. H. & Prather, K. A. (2013). Impact of marine biogeochemistry on the chemical mixing state and cloud forming ability of nascent sea spray aerosol. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **118**, 8553-8565
- Courcot, D., Laversin, H., Ledoux, F., Cazier, F., Matta, J., Cousin, R., Aboukaïs, A. (2009) Composition and structural properties of soot and study of their oxidative elimination by catalytic process. *International Journal of Environment and Pollution*, 39(3-4), 253-263
- Das, S. & Jayaraman, A. (2012). Long-range transportation of anthropogenic aerosols over eastern coastal region of India: investigation of sources and impact on regional climate change. *Atmospheric Research* **118**, 68-83
- Deboudt, K., Flament, P., Choël, M., Gloter, A., Sobanska, S. & Colliex, C. (2010). Mixing state of aerosols and direct observation of carbonaceous and marine coatings on African dust by individual particle analysis. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **115**
- Deboudt, K., Gloter, A., Mussi, A. & Flament, P. (2012). Red-ox speciation and mixing state of iron in individual African dust particles. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **117**
- Decesari, S., Allan, J., Plass-Duelmer, C., Williams, B. J., Paglione, M., Facchini, M. C., O'Dowd, C., Harrison, R. M., Gietl, J. K., Coe, H., Giulianelli, L., Gobbi, G. P., Lanconelli, C., Carbone, C., Worsnop, D., Lambe, A. T., Ahern, A. T., Moretti, F., Tagliavini, E., Elste, T., Gilge, S., Zhang, Y. & Dall'Osto, M. (2014). Measurements of the aerosol chemical composition and mixing state in the Po Valley using multiple spectroscopic techniques. *Atmospheric Chemistry and Physics* **14**, 12109-12132
- Delmas, R., Mégie, G. & Peuch, V.-H. (2005). Physique et chimie de l'atmosphère. *Belin*, Paris
- Delmas, R. (2007). Atmosphère, océan et climat. *Belin, Pour la science*, Paris.
- Demokritou, P., Lee, S. J., Ferguson, S. T. & Koutrakis, P. (2004). A compact multistage (cascade) impactor for the characterization of atmospheric aerosols. *Journal of Aerosol Science* **35**, 281-299
- Derimian, Y., Choël, M., Rudich, Y., Deboudt, K., Dubovik, O., Laskin, A., Legrand, M., Damiri, B., Koren, I., Unga, F., Moreau; M., Andreae, M. O. & Karnieli, A. (2018). Effect of sea breeze circulation on aerosol mixing state and radiative properties in the Negev Desert of Israel. *EGU General Assembly Conference Abstracts*, 7867.
- Dickau, M., Olfert, J., Stettler, M. E., Boies, A., Momenimovahed, A., Thomson, K., Smallwood, G. & Johnson, M. (2016). Methodology for quantifying the volatile mixing state of an aerosol. *Aerosol Science and Technology* **50**, 759-772
- Draxler, R. R. & Hess, G. D. (1997). Description of the HYSPLIT modeling system. NOAA Technical Memorandum ERL ARL-224

Bibliographie

- Drucker, J. (2013). Industrial structure and the sources of agglomeration economies: evidence from manufacturing plant production. *Growth and Change* **44**, 54-91
- Dubochet, J. & McDowell, A. W. (1981). Vitrification of pure water for electron microscopy. *Journal of Microscopy* **124**, 3-4
- Dubochet, J., Lepault, J., Freeman, R., Berriman, J. A. & Homo, J.-C. (1982). Electron microscopy of frozen water and aqueous solutions. *Journal of Microscopy* **128**, 219-237
- Dubochet, J., Adrian, M., Chang, J.-J., Homo, J.-C., Lepault, J., McDowell, A. W. & Schultz, P. (1988). Cryo-electron microscopy of vitrified specimens. *Quarterly Reviews of Biophysics* **21**, 129-228
- Duporte, G. (2014). Formation et devenir de l'aérosol organique secondaire : étude expérimentale de formation d'organosulfates à l'interface gaz-particules. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux
- Ebert, M., Weinbruch, S., Hoffmann, P. & Ortner, H. M. (2000). Chemical characterization of North Sea aerosol particles. *Journal of Aerosol Science* **31**, 613-632
- Egerton, R. F., Li, P. & Malac, M. (2004). Radiation damage in the TEM and SEM. *Micron* **35**, 399-409
- Egerton, R. F., Wang, F. & Crozier, P. A. (2006). Beam-induced damage to thin specimens in an intense electron probe. *Microscopy and Microanalysis* **12**, 65-71
- Egerton, R. (2012). Mechanisms of radiation damage in beam-sensitive specimens, for TEM accelerating voltages between 10 and 300 kV. *Microscopy Research and Technique* **75**, 1550-1556
- Egerton, R. F. (2013). Control of radiation damage in the TEM. *Ultramicroscopy* **127**, 100-108
- Elder, A., Vidyasagar, S. & DeLouise, L. (2009). Physicochemical factors that affect metal and metal oxide nanoparticle passage across epithelial barriers. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology* **1**, 434-450
- Falush, D., Stephens, M. & Pritchard, J. K. (2007). Inference of population structure using multilocus genotype data: dominant markers and null alleles. *Molecular Ecology Resources* **7**, 574-578
- Fraund, M., Pham, D. Q., Bonanno, D., Harder, T. H., Wang, B., Brito, J., de Sá, S. S., Carbone, S., China, S., Artaxo, P., Martin, S. T., Pöhlker, C., Andreae, M. O., Laskin, A., Gilles, M. K. & Moffet, R. C. (2017). Elemental Mixing State of Aerosol Particles Collected in Central Amazonia during GoAmazon2014/15. *Atmosphere* **8**, 173.
- Fryer, J. R. & Holland, F. (1984). High resolution electron microscopy of molecular crystals III. Radiation processes at room temperature. *Proceedings of the Royal Society of London A. Mathematical and Physical Sciences* **393**, 353-369
- Ghan, S. J. & Schwartz, S. E. (2007). Aerosol properties and processes: a path from field and laboratory measurements to global climate models. *Bulletin of the American Meteorological Society* **88**, 1059-1083

- Gi er e, R. & Querol, X. (2010). Solid particulate matter in the atmosphere. *Elements*, **6**, 215-222
- Giorio, C., Tapparo, A., Dall'Osto, M., Beddows, D. C., Esser-Gietl, J. K., Healy, R. M. & Harrison, R. M. (2015). Local and regional components of aerosol in a heavily trafficked street canyon in central London derived from PMF and cluster analysis of single-particle ATOFMS spectra. *Environmental Science & Technology* **49**, 3330-3340
- Glaeser, R. M. (2007). Electron crystallography of biological macromolecules. *Oxford University Press*
- Glaeser, R. M. (2008). Retrospective: radiation damage and its associated "information limitations." *Journal of Structural Biology* **163**, 271-276
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Lyman, C. E., Lifshin, E., Sawyer, L. & Michael, J. R. (2003). Special topics in scanning electron microscopy. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer, 195-270
- Gong, S. L. & Barrie, L. A. (2003). Simulating the impact of sea salt on global nss sulphate aerosols. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **108**
- Hart, R. K., Kassner, T. F. & Maurin, J. K. (1970). The contamination of surfaces during high-energy electron irradiation. *Philosophical Magazine* **21**, 453-467
- Healy, R. M., Sciare, J., Poulain, L., Crippa, M., Wiedensohler, A., Pr ev ot, A., Baltensperger, U., Sarda-Est eve, R., McGuire, M. L., Jeong, C. H., McGillicuddy, E., O'Connor, I. P., Sodeau, J. R., Evans, G. J., Wenger, J. C. (2013). Quantitative determination of carbonaceous particle mixing state in Paris using single-particle mass spectrometer and aerosol mass spectrometer measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics* **13**, 9479-9496
- Healy, R. M., Riemer, N., Wenger, J.C., Murphy, M., West, M., Poulain, L., Wiedensohler, A., O'Connor, I. P., McGillicuddy, E., Sodeau, J. R. & Evans, G. J. (2014). Single particle diversity and mixing state measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **14**, 6289-6299
- Henderson, R., Baldwin, J. M., Ceska, T. A., Zemlin, F., Beckmann, E., Downing & K. H. (1990). Model for the structure of bacteriorhodopsin based on high-resolution electron cryo-microscopy. *Journal of Molecular Biology*, **213**(4), 899-929
- Hleis, D., Fern andez-Olmo, I., Ledoux, F., Kfoury, A., Courcot, L., Desmonts, T. & Courcot, D. (2013). Chemical profile identification of fugitive and confined particle emissions from an integrated iron and steelmaking plant. *Journal of Hazardous Materials* **250-251**, 246-255
- Huang, J., Wang, T., Wang, W., Li, Z. & Yan, H. (2014). Climate effects of dust aerosols over East Asian arid and semiarid regions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **119**
- IPCC (2013). The Physical Science Basis: Working Group I. Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. *New York Cambridge University Press*, **1**, 535 pages

Bibliographie

- Isaacson, M. S. (1977). Specimen damage in the electron microscope. Principles and techniques of electron microscopy, 7, 1
- Jeng, T.-W. & Chiu, W. (1984). Quantitative assessment of radiation damage in a thin protein crystal. *Journal of Microscopy*, 136(1), 35-44
- Jenkins, L. M. & Donald, A. M. (1997). Use of the environmental scanning electron microscope for the observation of the swelling behaviour of cellulosic fibres. *Scanning*, **19**, 92-97
- Jiang, N. & Spence, J. C. (2012). On the dose-rate threshold of beam damage in TEM. *Ultramicroscopy* **113**, 77-82
- Kajino, M., Igarashi, Y. & Fujitani, Y. (2014). Which is more efficiently deposited in the human respiratory tract through inhalation, fresh soot or aged soot? Sensitivity of regional depositions to size distribution and hygroscopicity of aerosols. *Journal of Japan Society of Atmospheric Environment* **49**, 101-108
- Kandler, K., Benker, N., Bundke, U., Cuevas, E., Ebert, M., Knippertz, P., Rodríguez, S., Schütz, 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
- Kandler, K., Lieke, K., Benker, N., Emmel, C., Küpper, M., Müller-Ebert, D., Ebert, M., Scheuvsens, D., Schladitz, A., Schütz, L. & Weinbruch, S. (2011). Electron microscopy of particles collected at Praia, Cape Verde, during the Saharan Mineral Dust Experiment: particle chemistry, shape, mixing state and complex refractive index. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, **63**, 475-496
- Kandler, K., Schneiders, K., Ebert, M., Hartmann, M., Weinbruch, S., Prass, M. & Pöhlker, C. (2018). Composition and mixing state of atmospheric aerosols determined by electron microscopy: method development and application to aged Saharan dust deposition in the Caribbean boundary layer. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 1-59
- Karuppasamy, M., Karimi Nejadasl, F., Vulovic, M., Koster, A. J. & Ravelli, R. B. (2011). Radiation damage in single-particle cryo-electron microscopy: effects of dose and dose rate. *Journal of Synchrotron Radiation* **18**, 398-412
- Kasper, G. (1982). Dynamics and measurement of smokes. Size characterization of nonspherical particles. *Aerosol Science and Technology* **1**, 187-199
- Katul, G., Grönholm, T., Launiainen, S. & Vesala, T. (2011). The effects of the canopy medium on dry deposition velocities of aerosol particles in the canopy sub-layer above forested ecosystems. *Atmospheric Environment* **45**, 1203-1212
- Kecorius, S., Ma, N., Teich, M., van Pinxteren, D., Zhang, S., Größ, J., Spindler, G., Müller, K., Iinuma, Y., Hu, M., Herrmann, H., Wiedensohler, A. (2017). Influence of biomass burning on mixing state of sub-micron aerosol particles in the North China Plain. *Atmospheric Environment* **164**, 259-269
- Kelly, F. J. & Fussell, J. C. (2012). Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter. *Atmospheric Environment* **60**, 504-526

- Kfoury, A. (2013)? Origin and physicochemical behaviour of atmospheric PM_{2.5} in cities located in the area of the Nord-Pas-de-Calais regions, France. Thèse de doctorat, Université Littoral Côte d'Opale
- Kfoury, A., Ledoux, F., Roche, C., Delmaire, G., Roussel, G., Courcot, D. (2016). PM_{2.5} source apportionment in a French urban coastal site under steelworks emission influences using Constrained Non-Negative Matrix Factorization receptor model. *Journal of Environmental Sciences* 40, 114-128
- Kim, K., Woo, D., Park, J.-H., Doo, S.-G. & Kim, T. (2009). Formation of silicon nanoparticles using SiH₄ pyrolysis at atmospheric and low-pressure. *Journal of Korean Physics Society* 54, 1021-1026
- Kitching, S. & Donald, A., M. (1998). Beam damage of polypropylene in the environmental scanning electron microscope: an FTIR study. *Journal of Microscopy*, 190, 357-365
- Kleitz, A. & Boulaud, D. (1995) Granulométrie des particules en mouvement et des aérosols. *Mesures-Analyses. Les Techniques de l'ingénieur*, 28 pages.
- Knapek, E. (1982). Properties of organic specimens and their supports at 4K under irradiation in an electron microscope. *Ultramicroscopy*, 10, 71-86
- Koch, D., Schultz, M., Kinne, S., McNaughton, C., Spackman, J. R., Balkanski, Y., Bauer, S., Bernsten, T., Bond, T. C., Boucher, O., Chin, M., Clarke, A., De Luca, N., Dentener, F., Diehl, T., Dubovik, O., Freitag, S., Ghan, S., Giroux, P., Gong, S., Horowitz, L., Iversen, T., Kerkevåg, A., Klimont, Z., Kondo, Y., Krol, M., Liu, X., Miller, R., Montanaro, V., Moteki, N., Myrhe, G., Penner, J. E., Perlwitz, J., Pitari, G., Reddy, S., Sahu, L., Sakamoto, H., Schuster, G., Schwartz, J. P., Seland, Ø., Stier, P., Takegawa, N., Takemura, T., Textor, C., van Aardenne, J. A., Zhao, Y. (2009). Evaluation of black carbon estimations in global aerosol models. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 9001-9026
- Kodros, J. K., Scott, C., Farina, S., Lee, Y., L'Orange, C., Volckens, J. & Pierce, J. (2015). Uncertainties in global aerosols and climate effects due to biofuel emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15, 8577-8596
- König, H. (1943). Eine kubische eismodifikation. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 105, 279-286
- Lack, D. & Cappa, C. (2010). Impact of brown and clear carbon on light absorption enhancement, single scatter albedo and absorption wavelength dependence of black carbon. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 4207-4220
- Landkocz, Y., Ledoux, F., André, V., Cazier, F., Genevray, P., Dewaele, D., Martin, P. J., Verdin, A., Armand, L., Lepers, C., Courcot, L., Bouhsina, S., Sichel, F., Shirali, P., Gualtieri, M., Courcot, D. & Billet, S. (2017). Fine and ultrafine atmospheric particulate matter at a multi-influenced urban site: photochemical characterization, mutagenicity and cytotoxicity. *Environmental Pollution* 221, 130-140

Bibliographie

- Lee, A., Willis, M., Healy, R., Onasch, T. & Abbatt, J. (2015). Mixing state of carbonaceous aerosol in an urban environment: single particle characterization using the soot particle aerosol mass spectrometer (SP-AMS). *Atmospheric Chemistry and Physics* **15**, 1823
- Leijten, Z. J., Keizer, A. D., de With, G. & Friedrich, H. (2017). Quantitative analysis of electron beam damage in organic thin films. *The Journal of Physical Chemistry C* **121**, 10552-10561
- Lesins, G., Chylek, P. & Lohmann, U. (2002). A study of internal and external mixing scenarios and its effect on aerosol optical properties and direct radiative forcing. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **107**
- Li, W., Chi, J., Shi, Z., Wang, X., Chen, B., Wang, Y., Li, T., Chen, J., Zhang, D., Wang, Z., Shi, C., Liu, L., Wang, W. (2014). Composition and hygroscopicity of aerosol particles at Mt. Lu in South China: Implications for acid precipitation. *Atmospheric Environment* **94**, 626-636
- Li, X., Yan, C., Patterson, R.F., Zhu, Y., Yao, X., Zhu, Y., Ma, S., Qiu, X., Zhu, T., Zheng, M. (2016). Modeled deposition of fine particles in human airway in Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 387-395
- Liu, L., Tan, H., Fan, S., Cai, M., Xu, H., Li, F. & Chan, P. (2018). Influence of aerosol hygroscopicity and mixing state on aerosol optical properties in the Pearl River Delta region, China. *Science of the Total Environment* **627**, 1560-1571
- Mahowald, N. (2011). Aerosol indirect effect on biogeochemical cycles and climate. *Science* **334**, 794-796
- Mahowald, N., Ward, D. S., Kloster, S., Flanner, M. G., Heald, C. L., Heavens, N. G., Hess, P. G., Lamarque, J.-F. & Chuang, P. Y. (2011). Aerosol impacts on climate and biogeochemistry. *Annual Review of Environment and Resources*, **36**
- Marris, H. (2012). Métrologie de la fraction fine de l'aérosol métallurgique : apport des techniques micro-analytiques (microspectrométrie X et spectroscopie de perte d'énergie des électrons. Thèse de doctorat, Université Littoral Côte d'Opale
- Marris, H., Deboudt, K., Augustin, P., Flament, P., Blond, F., Fiani, E., Fourmentin, M. & Delbarre, H. (2012). Fast changes in chemical composition and size distribution of fine particles during the near-field transport of industrial plumes. *Science of the Total Environment* **427**, 126-138
- Martins, L. D., Martins, J. A., Freitas, E. D., Mazzoli, C. R., Gonçalves, F. L. T., Ynoue, R. Y., Hallak, R., Albuquerque, T. T. A. & de Fatima Andrade, M. (2010). Potential health impact of ultrafine particles under clean and polluted urban atmospheric conditions: a model-based study. *Air Quality, Atmosphere & Health* **3**, 29-39
- Mayer, E. & Hallbrucker, A. (1987). Cubic ice from liquid water. *Nature* **325**, 601
- Mbengue, S. (2013). Les métaux lourds associés aux particules atmosphériques fines et ultrafines d'une zone industrielle : caractérisation physicochimique et bioaccessibilité. Thèse de doctorat, Université Littoral Côte d'Opale

- Mishra, S. K., Ahlawat, A., Khosla, D., Sharma, C., Prasad, M. V., Singh, S., Gupta, B., Sethi, D., Sinha, P. R., Ojha, D. K., Wiedensohler, R. K. (2018). Experimental investigation of variations in morphology, composition and mixing-state of boundary layer aerosol: A balloon based study over urban environment (New Delhi). *Atmospheric Environment* **185**, 243-252
- Moffet, R. C. & Prather, K. A. (2009). In-situ measurements of the mixing state and optical properties of soot with implications for radiative forcing estimates. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **106**, 11872-11877
- Moffet, R. C., O'Brien, R. E., Alpert, P. A., Kelly, S. T., Pham, D. Q., Gilles, M. K., Knopf, D. A. & Laskin, A. (2016). Morphology and mixing of black carbon particles collected in central California during the CARES field study. *Atmospheric Chemistry and Physics* **16**, 14515-4525
- Murphy, D. M. & Koop, T. (2005). Review of the vapour pressures of ice and supercooled water for atmospheric applications. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* **131**, 1539-1565
- Oanh, N. T. K., Thiansathit, W., Bond, T. C., Subramanian, R., Winijkul, E. & Paw-Armart, I. (2010). Compositional characterization of PM_{2.5} emitted from in-use diesel vehicles. *Atmospheric Environment* **44**, 15-22
- Öberg, T., Bergbäck, 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
- O'Brien, R. E., Wang, B., Laskin, A., Riemer, N., West, M., Zhang, Q., Sun, Y., Yu, X.-Y., Alpert, P., Knopf, D. A., Gilles, M. K. & Moffet, R. C. (2015). Chemical imaging of ambient aerosol particles: Observational constraints on mixing state parameterization. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **120**, 9591-9605
- Paqueton, H. & Ruste, J. (2006). Microscopie électronique à balayage Principe et équipement. Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation, 16 pages
- Pekney, N. & Davidson, C. I. (2005). Determination of trace elements in ambient aerosol samples. *Analytica Chimica Acta*, 540(2), 269-277
- Petters, M. D. & Kreidenweis, S. M. (2008). A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity - Part 2: Including solubility. *Atmospheric Chemistry and Physics* **8**, 6273-6279
- Pope, C. & Dockery, D. (1999). Epidemiology of particle effects. *Air Pollution and Health*, 31, 673-705
- Pope III, C. A., Burnett, R. T., Thun, M. J., Calle, E. E., Krewski, D., Ito, K. & Thurston, G. D. (2002). Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *Jama* **287**, 1132-1141
- Pope III, C. A., Ezzati, M. & Dockery, D. W. (2009). Fine-particulate air pollution and life expectancy in the United States. *New England Journal of Medicine*, **2009**, 376-386

Bibliographie

- Pouchou, J. & Pichoir, F. (1990). Surface film X-ray microanalysis. *Scanning* **12**, 212-224
- Renoux, A. & Boulaud, D. (1998). Les aérosols: physique et métrologie. *Tec/Doc-Lavoisier*, Paris, 293 pages
- Riemer, N. & West, M. (2013). Quantifying aerosol mixing state with entropy and diversity measures. *Atmospheric Chemistry and Physics* **13**, 11423-11439
- Riffault, V., Arndt, J., Marris, H., Mbengue, S., Setyan, A., Alleman, L. Y., Deboudt, K., Flament, P., Augustin, P., Delbarre, H. & Wenger, J. (2015). Fine and ultrafine particles in the vicinity of industrial activities: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **45**, 2305-2356
- Roche, C. (2016). Etude des concentrations et de la composition des PM10 sur le littoral du Nord de la France : évaluation des concentrations maritimes de l'espace Manche - mer du Nord. Thèse de doctorat, Université Littoral Côte d'Opale
- Roussel, A. (1996). La pollution atmosphérique d'origine automobile
- Royall, C. P., Thiel, B. L. & Donald, A. M. (2001). Radiation damage of water in environmental scanning electron microscopy. *Journal of Microscopy* **204**, 185-195
- Salih, S. M. & Cosslett, V. E. (1974). Reduction in electron irradiation damage to organic compounds by conducting coatings. *Philosophical Magazine* **30**, 225-228
- Schleicher, N. J., Norra, S., Chai, F., Chen, Y., Wang, S., Cen, K., Yu, Y. & Stüben, D. (2011). Temporal variability of trace metal mobility of urban particulate matter from Beijing - A contribution to health impact assessments of aerosols. *Atmospheric Environment* **45**, 7248-7265
- Schmied, M. & Poelt, P. (2002). Particle analysis by SEM/EDXS and specimen damage. *Microchimica Acta* **139**, 171-177
- Shiraiwa, M., Kondo, Y., Iwamoto, T. & Kita, K. (2010). Amplification of light absorption of black carbon by organic coating. *Aerosol Science and Technology* **44**, 46-54
- Sobanska, S., Hwang, H., Choël, M., Jung, H.-J., Eom, H.-J., Kim, H., Barbillat, J. & Ro, C.-U. (2012). Investigation of the chemical mixing state of individual Asian dust particles by the combined use of electron probe X-ray microanalysis and Raman microspectrometry. *Analytical Chemistry* **84**, 3145-3154
- Stenn, K. & Bahr, G. F. (1970). Specimen damage caused by the beam of the transmission electron microscope, a correlative reconsideration. *Journal of Ultrastructure Research* **31**, 526-550
- 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

- Strane, J., Marks, L. D., Luzzi, D. E., Buckett, M. I., Zhang, J. P. & Wessels, B. W. (1988). Encapsulation, diffusion and DIET in the electron microscope. *Ultramicroscopy* **25**, 253-257
- Strong, S. P., Koberle, R., van Steveninck, R. R. de R. & Bialek, W. (1998). Entropy and information in neural spike trains. *Physical Review Letters* **80**, 197
- Sullivan, R. C., Moore, M. J. K., Petters, M. D., Kreidenweis, S. M., Roberts, G. C. & Prather, K. A. (2009). Effect of chemical mixing state on the hygroscopicity and cloud nucleation properties of calcium mineral dust particles. *Atmospheric Chemistry and Physics* **9**, 3303-3316
- Sun, Q., Hong, X., Wold, L. E. (2010). Cardiovascular effects of ambient particulate air pollution exposure. *Contemporary Reviews in Cardiovascular Medicine*, **121(25)**, 2755-2765
- Szalóki, I., Osán, J., Worobiec, A., De Hoog, J. & van Grieken, R. (2001). Optimization of experimental conditions of thin-window EPMA for light-element analysis of individual environmental particles. *X-Ray Spectrometry* **30**, 143-155
- Talmon, Y. (1987). Electron beam radiation damage to organic and biological cryospecimens. *Cryotechniques in Biological Electron Microscopy*. Springer, 64-84
- Toner, S. M., Sodeman, D. A. & Prather, K. A. (2006). Single particle characterization of ultrafine and accumulation mode particles from heavy duty diesel vehicles using aerosol time-of-flight mass spectrometry. *Environmental Science & Technology* **40**, 3912-3921
- Trincavelli, J. & Van Grieken, R. (1994). Peak-to-background method for standardless electron microprobe analysis of particles. *X-Ray Spectrometry* **23**, 254-260
- Ueda, S., Osada, K., Hara, K., Yabuki, M., Hashihama, F. & Kanda, J. (2018). Morphological features and mixing states of soot-containing particles in the marine boundary layer over the Indian and Southern oceans. *Atmospheric Chemistry and Physics* **18**, 9207-9224
- Unga, F. (2017). Investigation of atmospheric aerosol mixing state effect on measured and retrieved optical characteristics: an approach integrating individual particle analysis, remote sensing and numerical simulations. Thèse de doctorat, Université de Lille
- Veghte, D. P., Bittner, D. R. & Freedman, M. A. (2014). Cryo-transmission electron microscopy imaging of the morphology of submicrometer aerosol containing organic acids and ammonium sulfate. *Analytical Chemistry* **86**, 2436-2442
- Viidanoja, J., Sillanpää, M., Laakia, J., Kerminen, V.-M., Hillamo, R., Aarnio, P. & Koskentalo, T. (2002). Organic and black carbon in PM_{2.5} and PM₁₀: 1 year of data from an urban site in Helsinki, Finland. *Atmospheric Environment* **36**, 3183-3193
- Wang, H., Zhu, B., Zhang, Z., An, J. & Shen, L. (2015). Mixing state of individual carbonaceous particles during a severe haze episode in January 2013, Nanjing, China. *Particuology* **20**, 16-23
- Weichenthal, S. (2012). Selected physiological effects of ultrafine particles in acute cardiovascular morbidity. *Environmental Research* **115**, 26-36

Bibliographie

- Whittaker, R. H. (1972). Evolution and measurement of species diversity. *Taxon* 213-251
- Worobiec, A., de Hoog, J., Osan, J., Szalóki, 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
- Yan, H., Qian, Y., Zhao, C., Wang, H., Wang, M., Yang, B., Liu, X. & Fu, Q. (2015). A new approach to modeling aerosol effects on East Asian climate: parametric uncertainties associated with emissions, cloud microphysics, and their interactions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **120**, 8905-8924
- Yang, P., Yan, H., Mao, S., Russo, R., Johnson, J., Saykally, R., Morris, N., Pham, J., He, R. & Choi, H.-J. (2002). Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties. *Advanced Functional Materials*, 12(5), 323-331
- Zhang, P., Beatty, A., Milne, J. L. & Subramaniam, S. (2001). Automated data collection with a Tecnai 12 electron microscope: applications for molecular imaging by cryomicroscopy. *Journal of Structural Biology* **135**, 251-261
- Zhang, X., Jiang, H., Jin, J., Xu, X. & Zhang, Q. (2012). Analysis of acid rain patterns in northeastern China using a decision tree method. *Atmospheric Environment* **46**, 590-596
- Zhu, S., Sartelet, K. N., Healy, R. M. & Wenger, J. C. (2016). Simulation of particle diversity and mixing state over Greater Paris: a model-measurement inter-comparison. *Faraday Discussions* **189**, 547-566

Communications

Ce travail de thèse a été valorisé ont été l'objet de plusieurs communications orales et posters.

▪ Communications orales :

C1 - Evolution des propriétés chimiques et effets toxicologiques des aérosols à l'échelle urbaine, en situation de brise de mer. Augustin, P., Flament, P., Billet, S., Cazier, F., Crumeyrolle, S., Debailleul, J., Deboudt, K., Delbarre, H., Dewaele, D., Dieudonné, E., Escorne, B., Fourmentin, M., Genevray, P., **Guilbaud, S.**, Hanoune, B., Landkocz, Y., Méausoone, C., Schmitt, F.G., Sentchev, A., Sokolov, A., Vandebilcke, C. 6^{ème} Conseil Scientifique CaPPA. Lille (France), 2018

C2 - Changes in the mixing state and size distribution of aerosols during the urban transport of industrial plumes. **Guilbaud, S.**, Deboudt, K., Flament, P., Augustin, P., Fourmentin, M., Delbarre, H. 3rd International Conference on Atmospheric Dust. Bari (Italie), 2018

C3 - Influence of sea breeze dynamics on aerosols physicochemical properties and toxicity in an industrialized city. Augustin, P., Billet, S., Cazier, F., Crumeyrolle, S., Debailleul, J., Deboudt, K., Delbarre, H., Dewaele, D., Dieudonné, E., Escorne, B., Flament, P., Fourmentin, M., Genevray, P., **Guilbaud, S.**, Hanoune, B., Landkocz, Y., Méausoone, C., Schmitt, F.G., Sentchev, A., Sokolov, A., Vandebilcke, C. European Geosciences Union General Assembly. Vienne (Autriche), 2018

C4 - Développement d'une méthodologie de caractérisation des aérosols inorganiques secondaires par cryo-microscopie analytique (TSEM-EDS). **Guilbaud, S.**, Deboudt, K., Flament, P., Fourmentin, M. Journée Scientifique WP1 Climibio. Lille (France), 2017

C5 - Développement d'une méthodologie de caractérisation des aérosols inorganiques secondaires par cryo-microscopie analytique (TSEM-EDS). **Guilbaud, S.**, Deboudt, K., Flament, P., Fourmentin, M. Journées Interdisciplinaires de la Qualité de l'Air, 9^{ème} édition. Lille (France), 2017

▪ Posters :

C6 - Etude des aérosols urbano-industriels en milieu côtier : premiers résultats de l'Unité Mobile Atmosphérique. Augustin, P., Cazier, F., Deboudt, K., Delbarre, H., Dewaele, D., Dieudonné, E., Flament, P., Fourmentin, M., **Guilbaud, S.** 4^{ème} Journée Scientifique CaPPA. Lille (France), 2018

C7 - Caractérisation physico-chimique et impact toxicologique in situ des aérosols urbano-industriels : premiers résultats. **Guilbaud, S.**, Méausoone, C., Anceaux, F., Augustin, P., Billet, S., Cazier, F., Deboudt, K., Flament, P., Fourmentin, M., Landkocz, Y., Marteel, F. 3^{ème} Colloque International Francophone en Environnement et Santé. Dunkerque (France), 2017

C8 - Characterization of secondary aerosols by cryo-TSEM-EDS : methodological development. **Guilbaud, S.**, Augustin, P., Deboudt, K., Flament, P., Fourmentin. European Aerosol Conference. Zurich (Suisse), 2017

C9 - Development of a methodology for characterization of secondary inorganic aerosols by cryo-TSEM-EDS. **Guilbaud, S.**, Deboudt, K., Flament, P., Fourmentin, M. International Conference on Aerosol Cycle. Lille (France), 2017

C10 - Changes in the mixing state and size distribution of aerosols during the transport of industrial plumes. **Guilbaud, S.**, Augustin, P., Deboudt, K., Delbarre, H., Dieudonné, E., Flament, P., Fourmentin M., Gengembre, C., Marteel, F. 21st Transport and Air Pollution Conference. Lyon (France), 2016

Annexes : Données analytiques

A. Résultats de la Classification Hiérarchique Ascendante

A.1. Compositions élémentaires des types principaux de particules identifiés sur le site

"source" de Fort-Mardyck (seuls les éléments structurant l'analyse statistique sont reportés)

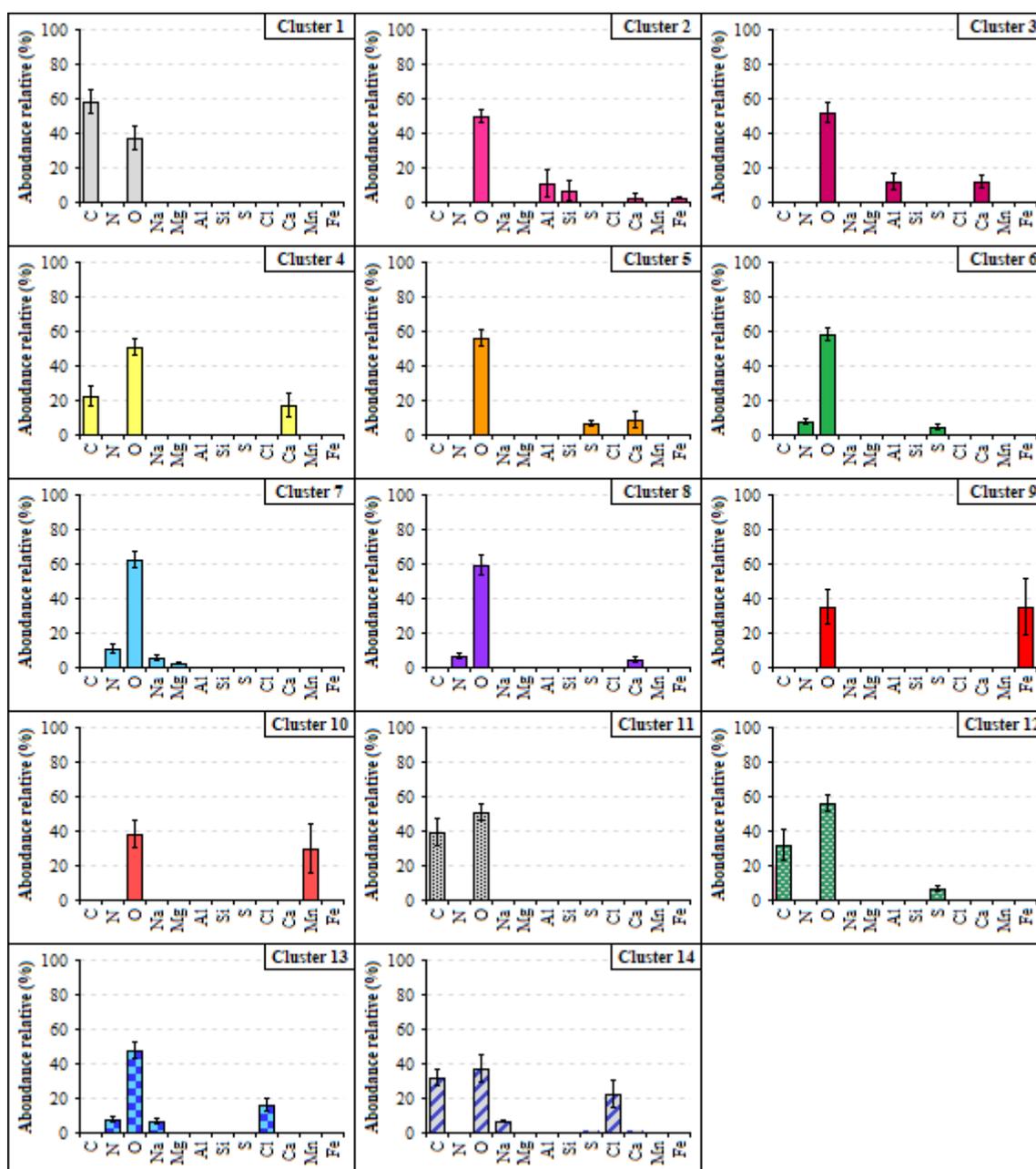


Figure A1 : Composition chimique élémentaire (en %massique) des clusters de particules identifiés dans la fraction 0,25-1 μm , le 4 juillet 2017

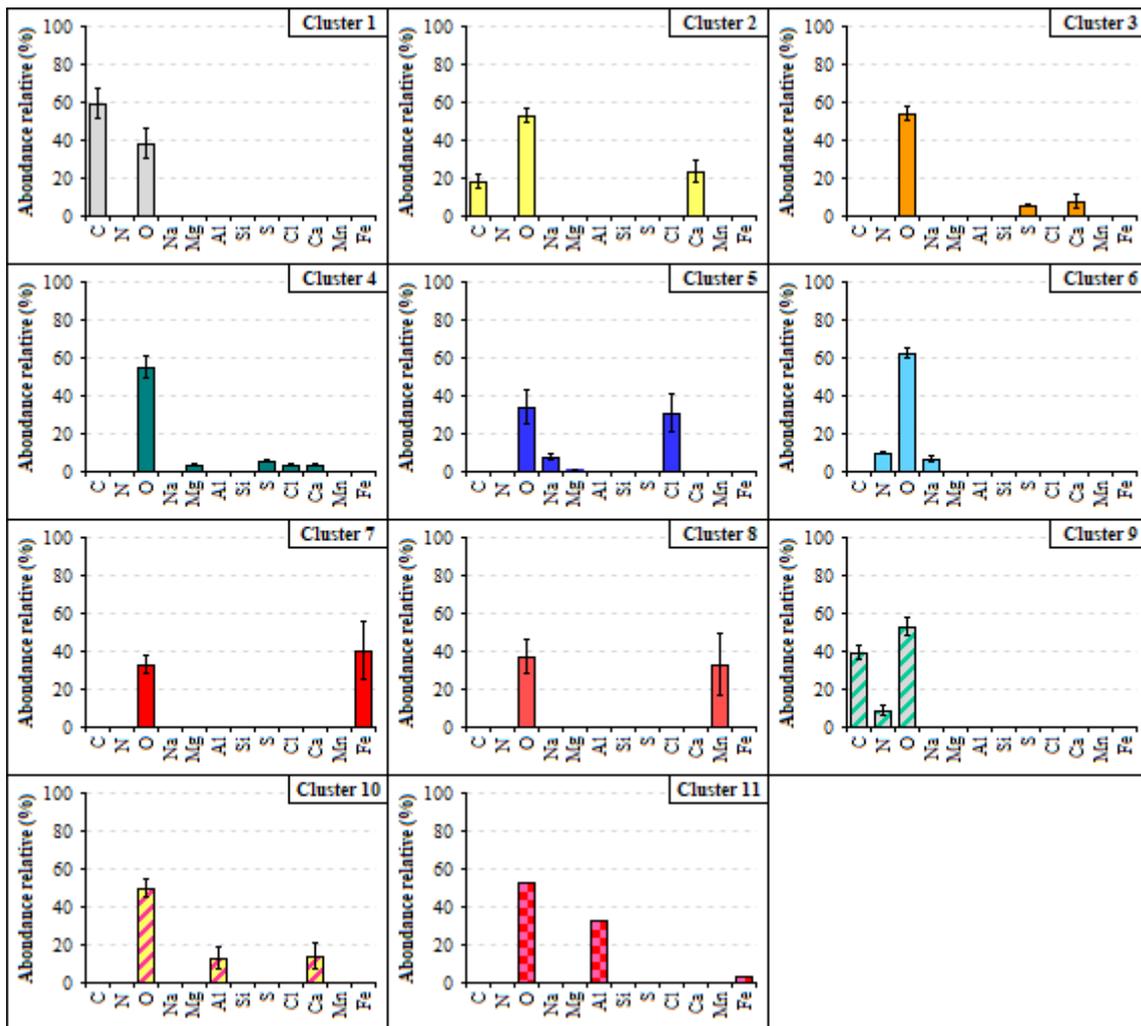


Figure A2 : Composition chimique élémentaire (en %massique) des clusters de particules identifiés dans la fraction 1-2,5 μm , le 4 juillet 2017

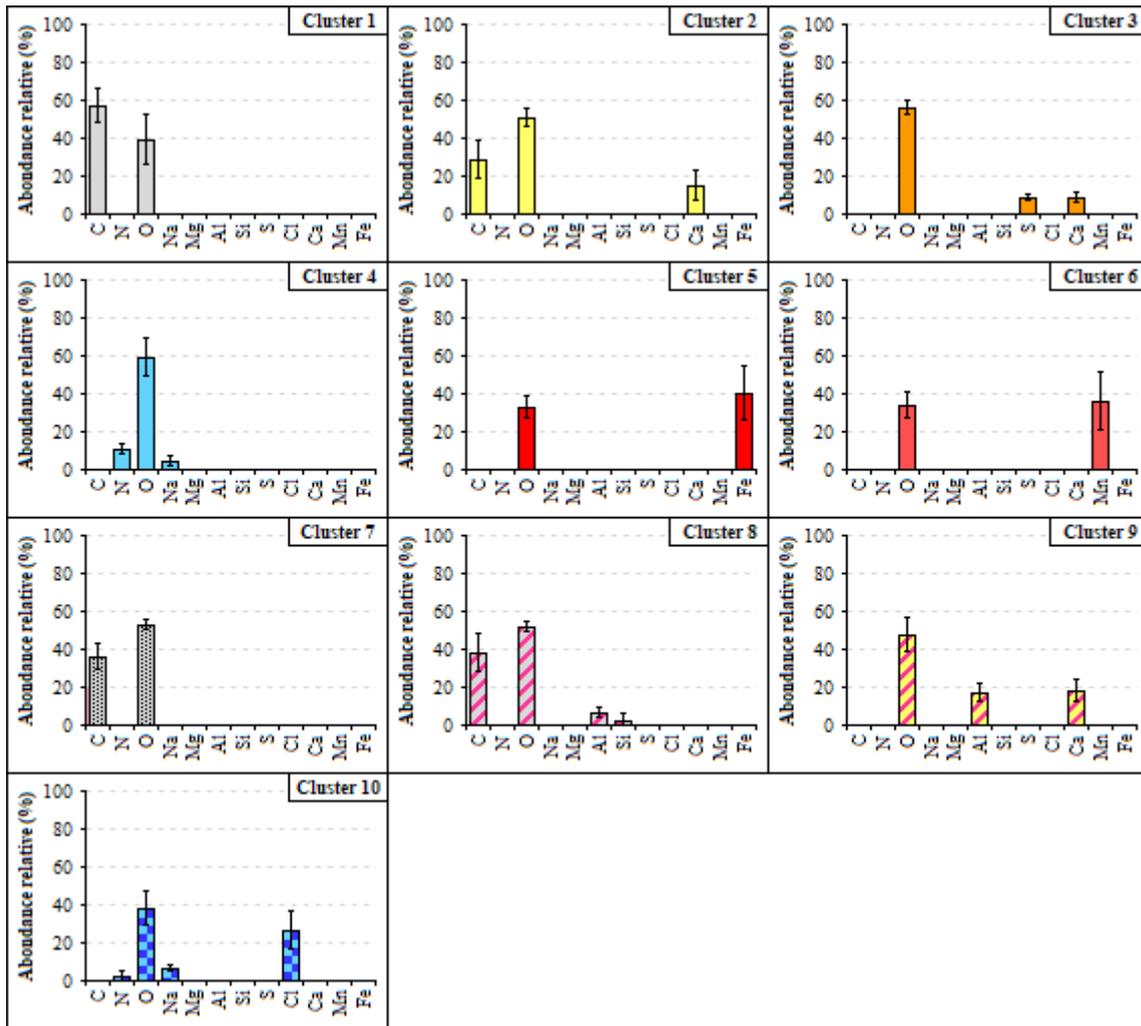


Figure A3 : Composition chimique élémentaire (en %massique) des clusters de particules identifiés dans la fraction 2,5-10 μm , le 4 juillet 2017

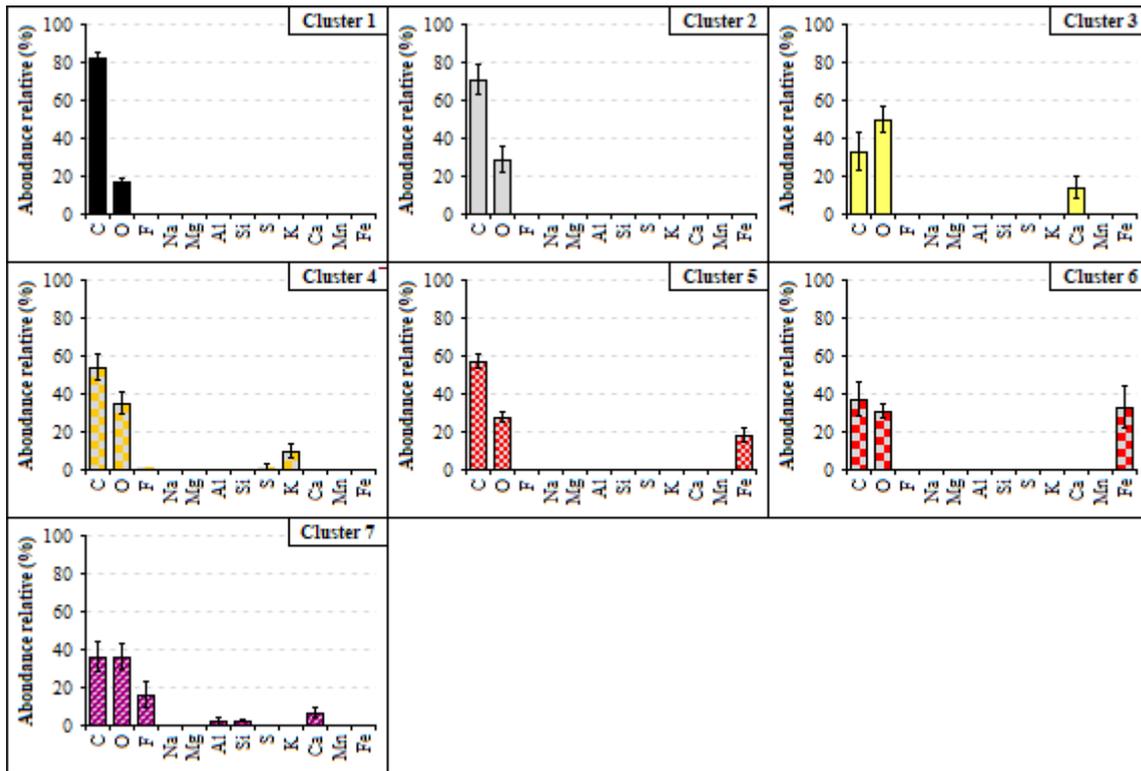


Figure A4 : Composition chimique élémentaire (en %massique) des clusters de particules identifiés dans la fraction submicronique (0,1-1 µm), le 5 juillet

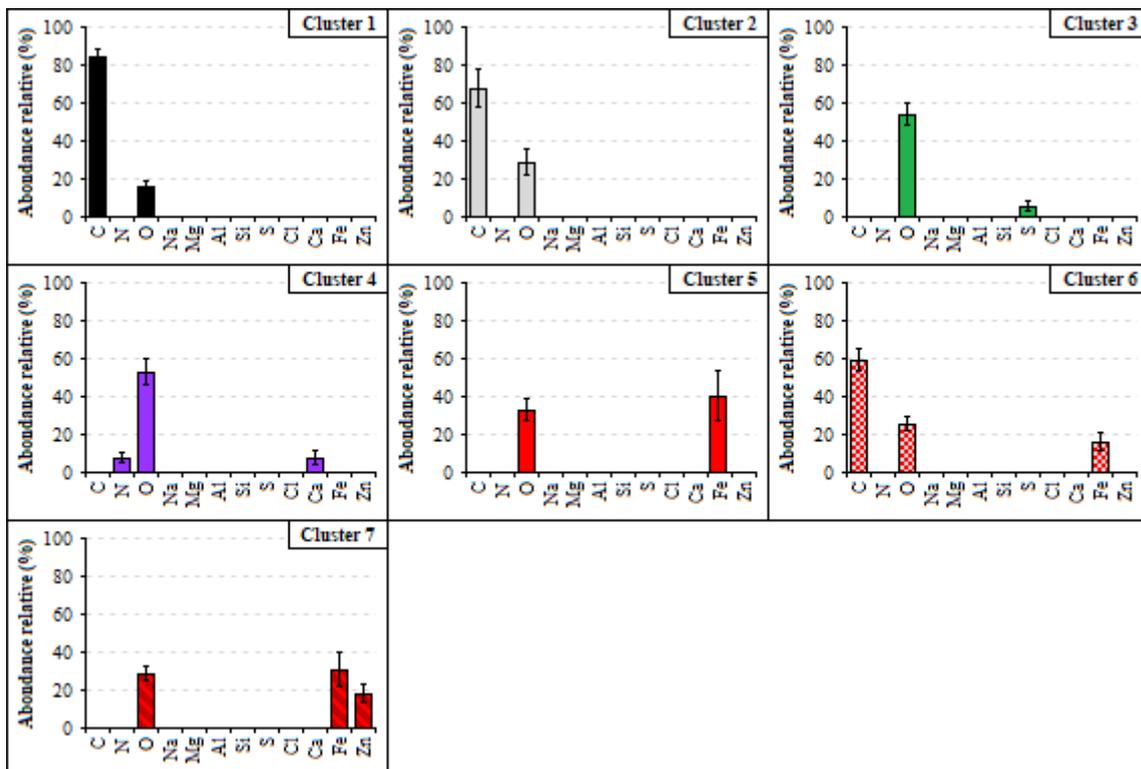


Figure A5 : Composition chimique élémentaire (%massique) des clusters de particules identifiés dans la fraction supermicronique (1-10 µm), le 5 juillet 2017

A.2. Compositions élémentaires des types principaux de particules identifiés sur le site d'Armbouts-Cappel (seuls les éléments structurant l'analyse statistique sont reportés)

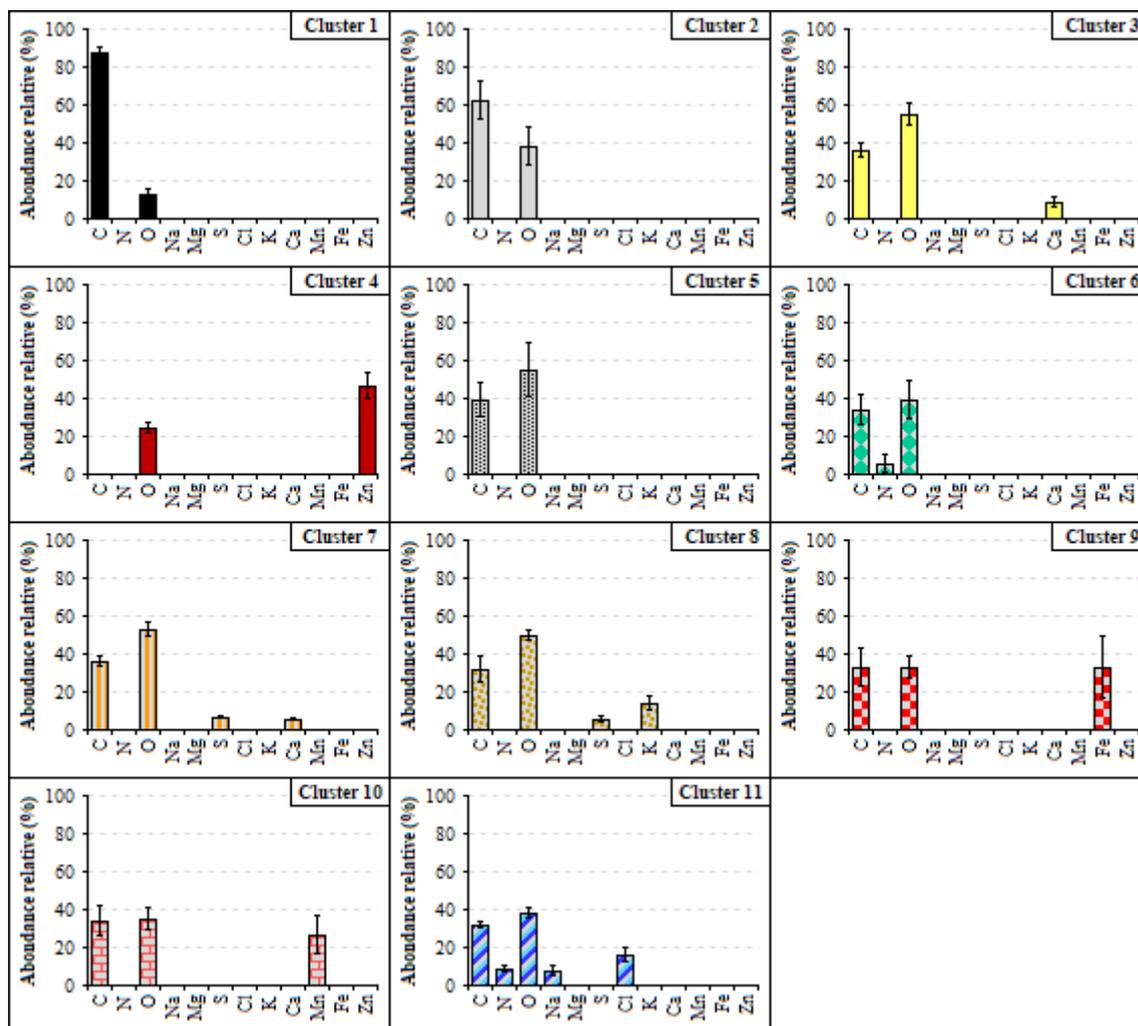


Figure A6 : Composition chimique élémentaire (en %massique) des clusters de particules identifiés dans la fraction submicronique (0,1-1 μm), à Armbouts-Cappel, le 4 juillet 2017

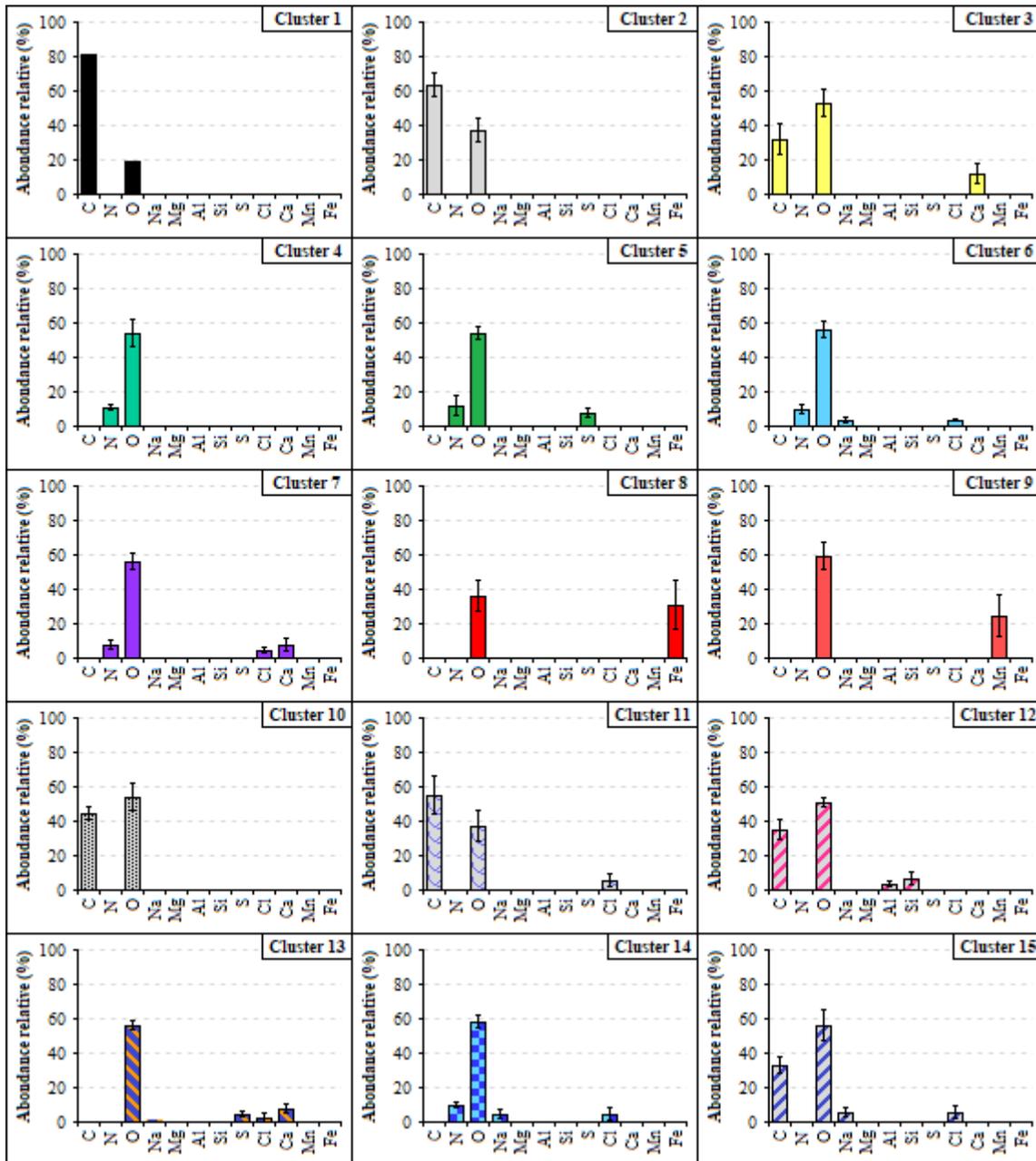
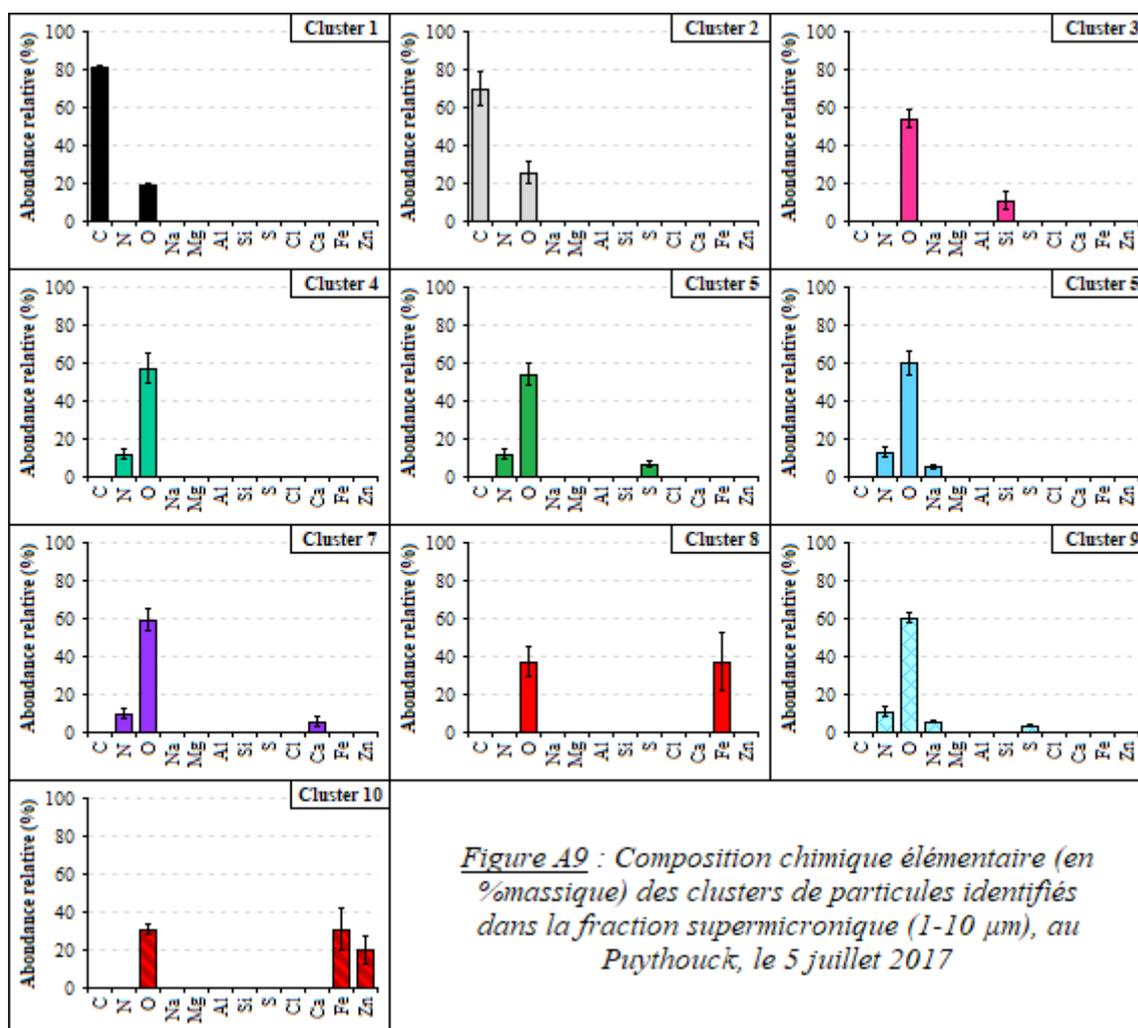
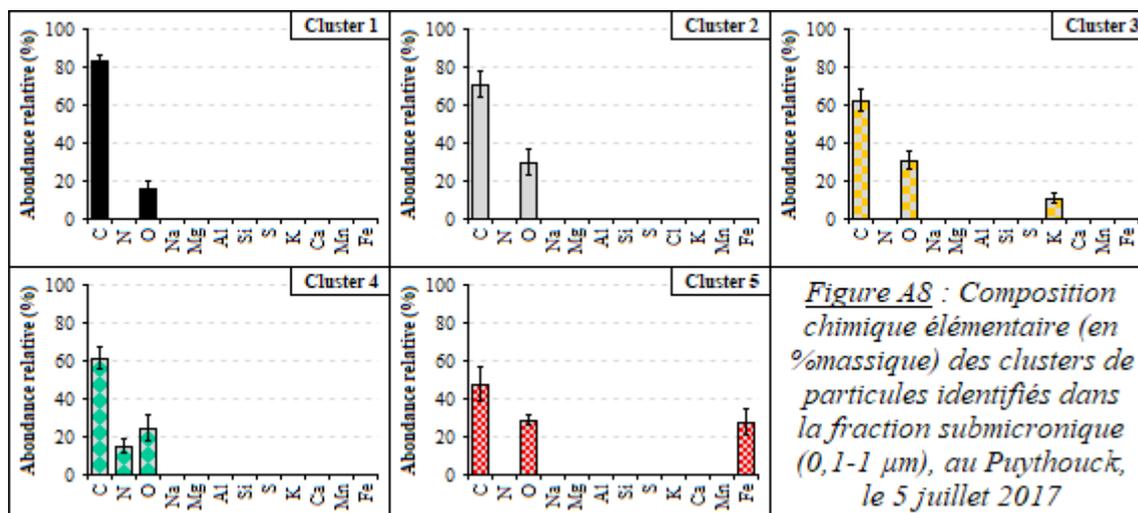


Figure A7 : Composition chimique élémentaire (en %massique) des clusters de particules identifiés dans la fraction supermicronique -1-10 μm , à Armbouts-Cappel, le 4 juillet 2017

A.3. Compositions élémentaires des types principaux de particules identifiés sur le site du Puythouck (seuls les éléments structurant l'analyse statistique sont reportés)



B. Résultats des analyses chimiques globales

B.1. Dosage des ions hydrosolubles par chromatographie ionique

B.1.a. Concentrations (en µg/L)

		anions					cations				
		F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
blanc n°1		0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	11,2	0,1	0,0	1,0
blanc n°2		1,7	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	12,9	0,0	0,0	0,7
04/07/2017	Fort-Mardyck 0,25-1 µm	2,1	2,5	4,6	8,2	0,0	4,8	9,9	3,7	0,6	132,9
	Fort-Mardyck 1-2,5 µm	2,7	6,2	3,8	10,1	0,0	16,5	14,1	7,0	0,8	130,9
	Fort-Mardyck > 2,5 µm	2,6	6,7	3,2	5,1	1,3	10,9	11,8	6,5	0,9	175,5
	Armbouts-Cappel 0,1-1 µm	4,6	41,8	172,8	174,9	9,2	26,4	77,3	30,1	2,1	234,7
	Armbouts-Cappel 1-10 µm	5,0	118,3	93,9	366,8	5,9	153,9	31,3	25,7	14,9	340,6
05/07/2017	Fort-Mardyck 0,1-1 µm	1,8	45,4	71,8	168,5	0,0	19,1	55,1	23,3	3,2	193,6
	Fort-Mardyck 1-10 µm	2,6	22,6	24,8	109,2	0,0	25,9	27,7	6,3	3,1	192,7
	Puythouck 0,1-1 µm	2,1	3,1	33,2	24,3	0,0	4,1	28,6	3,7	1,1	166,0
	Puythouck 1-10 µm	2,4	5,8	10,3	64,4	0,0	15,8	21,2	3,1	2,1	166,4

B.1.b. Concentrations corrigées de la valeur des blancs analytiques (en µg/L)

		anions					cations				
		F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
04/07/2017	FM 0,25-1 µm	< LD	2,5	4,6	8,2	< LD	4,8	9,9	3,7	< LD	132,9
	FM 1-2,5 µm	< LD	6,2	3,8	10,1	< LD	16,5	14,1	7,0	< LD	130,9
	FM > 2,5 µm	< LD	6,7	3,2	5,1	< LD	10,9	11,8	6,5	< LD	175,5
	AC 0,1-1 µm	< LD	41,8	172,8	174,9	< LD	26,4	77,3	30,1	< LD	234,7
	AC 1-10 µm	< LD	118,3	93,9	366,8	< LD	153,9	31,3	25,7	14,9	340,6
05/07/2017	FM 0,1-1 µm	< LD	45,4	71,8	168,5	< LD	19,1	55,1	23,3	< LD	193,6
	FM 1-10 µm	< LD	22,6	24,8	109,2	< LD	25,9	27,7	6,3	< LD	192,7
	PTK 0,1-1 µm	< LD	3,1	33,2	24,3	< LD	4,1	28,6	3,7	< LD	166,0
	PTK 1-10 µm	< LD	5,8	10,3	64,4	< LD	15,8	21,2	3,1	< LD	166,4

* <LD : inférieur à la limite de détection, calculée comme étant trois fois l'écart-type sur les blancs analytiques

B.1.c. Masses des métaux correspondantes (en ng par 1/2 membrane)

	<i>Fort-Mardyck 04/07/2017</i>			<i>Armbouts-Cappel 04/07/2017</i>	
	0,25-1 µm	1-2,5 µm	> 2,5 µm	0,1-1 µm	1-10 µm
F	0	0	0	92	101
Cl	51	125	134	836	2365
S	31	26	21	1153	627
N	361	484	339	5044	7963
P	0	0	0	60	38
Na	96	329	219	528	3077
K	73	140	129	602	514
Mg	0	0	0	0	298
Ca	2657	2618	3510	4694	6812
O	58	65	37	1509	2226
	<i>Fort-Mardyck 05/07/2017</i>		<i>Puythouck 05/07/2017</i>		
	0,1 - 1 µm	1 - 10 µm	0,1 - 1 µm	1 - 10 µm	
F	0	0	0	0	
Cl	909	451	62	115	
S	479	165	222	68	
N	1617	924	554	621	
P	0	0	0	0	
Na	382	518	81	316	
K	466	127	74	62	
Mg	0	0	0	0	
Ca	3872	3853	3320	3329	
O	1109	646	236	367	

B.1.d. Fractions massiques correspondantes

	04/07/2017					05/07/2017			
	<i>Fort-Mardyck</i>			<i>Armbouts-Cappel</i>		<i>Fort-Mardyck</i>		<i>Puythouck</i>	
	0,25-1 μm	1-2,5 μm	> 2,5 μm	0,1-1 μm	1-10 μm	0,1-1 μm	1-10 μm	0,1-1 μm	1-10 μm
F⁻									
Cl⁻	0,02	0,03	0,03	0,06	0,10	0,10	0,07	0,01	0,02
Na⁺	0,03	0,09	0,05	0,04	0,13	0,04	0,08	0,02	0,06
K⁺	0,02	0,04	0,03	0,04	0,02	0,05	0,02	0,02	0,01
Mg²⁺					0,01				
Ca²⁺	0,80	0,69	0,80	0,32	0,28	0,44	0,58	0,73	0,68
N	0,11	0,13	0,08	0,35	0,33	0,18	0,14	0,12	0,13
S	0,01	0,01	0,00	0,08	0,03	0,05	0,02	0,05	0,01
P									
O	0,02	0,02	0,01	0,10	0,09	0,13	0,10	0,05	0,08

B.2. Validation du protocole de préparation et d'analyse par ICP-OES

Élément et longueur d'onde de mesure en nm		Al394	Ca315	Fe259.8	K766	Mg285	Na589	Ti334	Mn257	Zn206
	blanc n°1 - mesurée	4,56	16,03	1,06	0,84	1,22	5,39	-0,15	-	1,05
	blanc n°2 - mesurée	3,08	34,50	0,71	1,19	3,53	-2,29	0,04	-	1,77
	blanc n°3 - mesurée	0,44	10,38	0,86	0,56	0,26	-0,07	0,05	-	0,59
NIES n°1	attendue	424	36763	16046	7529	118	4374	1604	755	1255
	mesurée	419	36880	16630	7232	119	4687	1674	703	1228
	recouvrement (%)	98,9	100,3	103,6	96,1	101,1	107,2	104,4	93,1	97,8
NIES n°2	attendue	387	38867	16964	8134	108	4625	1697	798	1326
	mesurée	402	39250	17490	7424	121	4870	1762	747	1299
	recouvrement (%)	104,0	101,0	103,1	91,3	111,7	105,3	103,8	93,6	98,0
NIES n°3	attendue	330	32875	14349	6879	92	3912	1435	675	1122
	mesurée	333	31180	14270	5682	91	3535	1433	621	1079
	recouvrement (%)	100,8	94,8	99,4	82,6	98,5	90,4	99,9	92,0	96,2
NIES n°4	attendue	469	41133	17954	8423	130	4894	1795	848	1410
	mesurée	409	39210	17660	7094	110	4733	1781	869	1468
	recouvrement (%)	87,2	95,3	98,4	84,2	84,8	96,7	99,2	102,4	104,1
NIES n°5	attendue	375	37046	16170	7587	104	4408	1617	766	1273
	mesurée	378	36010	16530	6505	105	4096	1657	795	1374
	recouvrement (%)	100,8	97,2	102,2	85,7	101,3	92,9	102,5	103,8	107,9
NIES n°6	attendue	321	30794	13441	6306	89	3664	1344	631	1048
	mesurée	404	32920	14860	5820	120	3755	1480	698	1209
	recouvrement (%)	125,8	106,9	110,6	92,3	134,4	102,5	110,1	110,7	115,4
NIES n°7	attendue	560	48990	21383	10032	155	5829	2139	1012	1681
	mesurée	370	47080	21010	10050	88	6520	2134	1022	1756
	recouvrement (%)	66,1	96,1	98,3	100,2	56,8	111,9	99,8	101,0	104,4
	recouvrement moyen (%)	98,3	98,8	102,2	90,3	99,5	101,0	102,8	99,5	103,4
	écart-type	6,5	4,3	4,3	6,5	9,6	7,9	3,8	6,9	6,8

B.3. Dosage des ions inorganiques totaux par ICP-OES des échantillons de la campagne*B.3.a. Concentrations (en µg/L)*

Aucune concentration n'a pu être mesurée pour les échantillons de Fort-Mardyck du 4 juillet 2017 car la masse particulaire collectée ce jour était trop faible.

Élément et longueur d'onde de mesure en nm		Al394	Ca315	Fe259.9	K766	Mg285	Mn257	Na589	Ti334	Zn206
04/07/2017	Fort-Mardyck 0,25-1 µm	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Fort-Mardyck 1-2,5 µm	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Fort-Mardyck > 2,5 µm	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Armbouts-Cappel 0,1-1 µm	0,00	20,07	12,23	0,00	0,00	0,00	3,26	0,00	0,00
	Armbouts-Cappel 1-10 µm	85,36	245,40	476,60	35,18	41,92	10,54	161,30	5,33	9,30
05/07/2017	Fort-Mardyck 0,1-1 µm	16,27	65,2	236,40	28,46	8,09	12,81	21,78	1,98	33,60
	Fort-Mardyck 1-10 µm	11,65	56,7	164,20	8,68	6,92	3,74	26,46	1,05	7,95
	Puythouck 0,1-1 µm	7,40	27,81	111,80	7,82	3,53	3,86	8,712	0,00	3,50
	Puythouck 1-10 µm	7,98	30,63	38,12	2,70	4,32	0,00	14,43	0,00	0,00

B.3.b. Masses des métaux correspondantes (en ng par 1/2 membrane)

	Fort-Mardyck 04/07/2017			Armbouts-Cappel 04/07/2017	
	0,25-1 µm	1-2,5 µm	> 2,5 µm	0,1-1 µm	1-10 µm
Al	< LD	< LD	< LD	0	1707
Fe	0	0	0	245	9532
Ca	0	0	0	401	4908
K	0	0	0	0	704
Mg	0	0	0	0	838
Mn	0	0	0	0	211
Na	0	0	0	65	3226
Ti	0	0	0	0	100
Zn	0	0	0	0	186
		Fort-Mardyck 05/07/2017		Puythouck 05/07/2017	
		0,1 - 1 µm	1 - 10 µm	0,1 - 1 µm	1 - 10 µm
Al		325	233	148	160
Fe		4728	3284	2236	762
Ca		1304	1134	556	613
K		569	174	156	54
Mg		162	138	71	86
Mn		256	75	77	0
Na		436	529	174	289
Ti		40	21	0	0
Zn		672	159	70	0

B.3.c. Fractions massiques correspondantes

	04/07/2017					05/07/2017			
	<i>Fort-Mardyck</i>			<i>Armbouts-Cappel</i>		<i>Fort-Mardyck</i>		<i>Puythouck</i>	
	0,25-1 µm	1-2,5 µm	> 2,5 µm	0,1-1 µm	1-10 µm	0,1-1 µm	1-10 µm	0,1-1 µm	1-10 µm
Al	< LD	< LD	< LD	0,00	0,08	0,04	0,04	0,04	0,08
Fe	< LD	< LD	< LD	0,34	0,45	0,56	0,57	0,64	0,39
Ca	< LD	< LD	< LD	0,56	0,23	0,15	0,20	0,16	0,31
K	< LD	< LD	< LD	0,00	0,03	0,07	0,03	0,04	0,03
Mg	< LD	< LD	< LD	0,00	0,04	0,02	0,02	0,02	0,04
Mn	< LD	< LD	< LD	0,00	0,01	0,03	0,01	0,02	0,00
Na	< LD	< LD	< LD	0,09	0,15	0,05	0,09	0,05	0,15
Ti	< LD	< LD	< LD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	< LD	< LD	< LD	0,00	0,01	0,08	0,03	0,02	0,00

* <LD : inférieur à la limite de détection, calculée comme étant trois fois l'écart-type sur les blancs analytiques

Résumé

Lors de leur séjour dans l'atmosphère, les aérosols sont soumis, entre autres, à des processus d'agrégation, ainsi que de condensation sur leurs surfaces. Ces processus, dit de vieillissement, dépendent du temps de résidence des particules dans l'atmosphère, des conditions météorologiques et de l'environnement chimique rencontré. Cette étude vise à caractériser l'aérosols inorganique et étudier son évolution physico-chimique sur quelques dizaines de milliers de mètres, dans les panaches industriels et urbains où les concentrations atmosphériques en particules fines (PM₁₀) sont relativement élevées. Il s'agit notamment de rendre compte de l'évolution des particules d'aérosol primaire lors d'épisodes de formation d'aérosols secondaires inorganiques.

Dans ce cadre, dans un premier temps, une nouvelle méthodologie d'analyse des aérosols inorganiques, à basse température, par cryo-microscopie électronique (cryo-TSEM-EDX) a été mise au point. L'enjeu était notamment de rendre compte de l'état de mélange des composés atmosphériques d'origine secondaire (composés semi-volatils), avec l'aérosols primaire. Ces développements analytiques ont tout d'abord été réalisés à l'aide de composés modèles, avant d'être validés sur particules environnementales.

Dans un second temps, l'étude des processus physico-chimiques mis en jeu lors du vieillissement des aérosols, à l'échelle locale (quelques kilomètres), a été réalisée au cours d'une campagne intensive de terrain sur le dunkerquois, visant à étudier plus particulièrement l'évolution des émissions industrielles en milieu urbain. Des prélèvements ont ainsi été réalisés en bordure de zone industrielle et sur de sites "récepteurs" sous l'influence potentielle des émissions industrielles. Les analyses réalisées sur ces particules par cryo-SEM-EDX ont notamment montré qu'en zone péri-urbaine, à quelques kilomètres de la zone industrielle, des particules émises par la sidérurgie, comme les oxydes de fer, évoluaient rapidement, pour se retrouver, en mélange interne, associés à de la matière organique particulaire. En parallèle, nous avons pu caractériser, sur ces sites récepteurs, la présence d'aérosols inorganiques secondaires absents de la zone source et donc formé au sein de l'air ambiant, lors du survol de l'agglomération dunkerquoise.

Mots-clés : industrie, particules fines, aérosols inorganiques secondaires, processus de vieillissement, état de mélange, cryo-microscopie

Abstract

During their transport in the atmosphere, aerosols are subject, for example, to aggregation and condensation processes on their surfaces. These processes, so-called aging, depend on particle residence time in the atmosphere, meteorological conditions and chemical environment. This study aims to characterize inorganic aerosols and to highlight their physico-chemical evolution on a few tens of thousands meters, from an industrial area to the urban environment of Dunkirk (Northern France), in which PM₁₀ concentrations are quite important. It notably includes reporting on the evolution of primary particles during the formation of secondary inorganic aerosols.

First, a new analytical methodology of inorganic aerosols, at low temperature, with cryo-electronic microscopy (cryo-TSEM-EDX) has been developed. Our goal was to characterize the mixing state of secondary atmospheric components (semi-volatile components) with primary aerosols. These analytical developments have been realized with model particles, before validation on real atmospheric particles.

In a second time, the study of physico-chemical processes involved in the aging of industrial inorganic aerosols has been undertaken through an intensive field campaign. The objective is to describe the particles evolution between the industrial zone and receptor sites located in the suburb of Dunkirk.

Our main results show that Fe-rich particles (Fe oxides), released in the atmosphere by steelworks, incorporate particulate organic matter in a few kilometers, between the source and receptor sites. In addition, the formation of secondary inorganic aerosols (SIA), not present at the source, has been evidenced. Clearly, these SIA have been formed during the transport of air masses over the urban area.

Keywords: industry, fine particles, secondary inorganic aerosols, aging processes, mixing state, cryo-microscopy