



HAL
open science

Apport de la combinaison de techniques d'imagerie à la physico-chimie de particules individuelles d'intérêt atmosphérique

Sophie Sobanska

► To cite this version:

Sophie Sobanska. Apport de la combinaison de techniques d'imagerie à la physico-chimie de particules individuelles d'intérêt atmosphérique. Chimie théorique et/ou physique. Université de Lille 1 - Sciences et Technologies, 2013. tel-01266694

HAL Id: tel-01266694

<https://hal.science/tel-01266694v1>

Submitted on 3 Feb 2016

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.

N° d'ordre : 41072

Habilitation à diriger des recherches

Discipline : Sciences Physiques

Présentée à

L'Université de Lille 1

Ecole Doctorale des Sciences de la Matière et du Rayonnement

Par

Sophie Sobanska
Chargée de Recherches CNRS

Apport de la combinaison de techniques d'imagerie à la physico-chimie de particules individuelles d'intérêt atmosphérique

Soutenance le 18 février 2013 devant la commission d'examen :

M. Francis Abraham, Professeur de l'Université de Lille 1
M. Claude Brémard, Directeur de Recherches CNRS, Université Lille 1
Mme Valérie Cabuil, Professeur de l'Université Pierre et Marie Curie, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris - Chimie ParisTech.
Mme Camille Dumat, Professeur de l'INP-ENSAT, Toulouse
M. François Guillaume, Directeur de Recherches CNRS, Université de Bordeaux 1
M. Jean-François Pauwels, Professeur de l'Université de Lille 1
M. Jérôme Rose, Directeur de Recherches CNRS, CEREGE, Aix Marseille
M. Eric Villenave, Professeur de l'Université de Bordeaux 1

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier vivement Messieurs Jérôme Rose (DR CNRS), François Guillaume (DR CNRS) et Francis Abraham (Professeur à Lille 1) qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'être les rapporteurs de ce travail, ainsi que Mme Valérie Cabuil (Professeur, Directrice de l'ENSCP), Mme Camille Dumat (Professeur à l'INPT), M. Eric Villenave (Professeur à Bordeaux I) et M. Jean François Pauwels (Professeur à Lille 1) pour avoir accepté de juger ce travail en dépit de leurs nombreuses occupations.

La synthèse des travaux présentés dans ce mémoire a été réalisée au sein de l'équipe « spectrochimie des milieux complexes » du Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman UMR CNRS 8516. Je tiens à remercier les Directeurs du LASIR, M. Daniel Bougeart et M. Guy Buntinx ainsi que M. Jean Paul Cornard, chef d'équipe, qui ont soutenu les projets de recherche présentés dans ce mémoire. Ce soutien a permis le développement de la thématique « aérosols » au sein du laboratoire.

Ce travail n'aurait pas été possible sans la confiance que m'a témoigné M. Claude Brémard. Je le remercie vivement, en particulier pour son investissement quotidien dans mes travaux de recherche et son appui enthousiaste pour les différents projets que nous avons menés ensemble. J'ai apprécié ses grandes qualités scientifiques et humaines qui m'ont amené à la gestion de mes propres projets de recherche.

J'exprime des remerciements particuliers à M. Jacques Barbillat, chercheur au LASIR, qui m'a fait partager ses grandes compétences en spectroscopie et en instrumentation, il m'a été d'une aide précieuse ces dernières années. J'y associe M. Jacky Laureyns (IR CNRS) et Mme Myriam Moreau (IE CNRS), responsables du Centre Commun de Microspectrométrie Raman pour leur participation active dans mes travaux et pour leurs nombreux conseils.

Plusieurs collègues extérieurs au LASIR ont participé activement à mes recherches, ils m'ont permis de nouer des collaborations et des discussions fructueuses ; je pense notamment à Mme Espéranza Perdrix (MCF Ecole des Mines de Douai), Mme Camille Dumat (Professeur à l'INPT, Ecolab, Toulouse), Mme Géraldine Sarret (CR CNRS, ISterre, Grenoble), Mme Gaëlle Uzu (CR IRD, LA, Toulouse), Mme Eva Schreck (MCF, GET, Université Paul Sabatier, Toulouse), M. Hervé Mutelle (chercheur L2EC/IRSN), Mme Sylvie Fillet (Directrice du L2EC), M. Denis Petitprez (Professeur à l'Université de Lille 1, PC2A), M. Chul Un Ro (Professeur à l'Université d'Incheon, Corée du Sud) et récemment, Mme Elzbieta Stefaniak (Professeur à l'Université de Lublin, Pologne).

Les résultats présentés dans cette habilitation sont en grande partie issus des recherches effectuées par des étudiants en thèse. Je les remercie sincèrement pour leur investissement.

Enfin j'exprime ma gratitude à l'ensemble des personnels technique et administratif ayant participé à ces travaux depuis mon arrivée au LASIR.

Sommaire

CURRICULUM VITAE.....	5
INTRODUCTION GENERALE.....	29
PARTIE 1 : METHODOLOGIE D'ETUDE DES PARTICULES INDIVIDUELLES.....	37
1. TECHNIQUES DE MICROANALYSE APPLIQUEES A LA CARACTERISATION DE PARTICULES INDIVIDUELLES.....	43
1.1. Techniques utilisant des faisceaux d'électrons.....	43
1.2. Techniques utilisant des faisceaux de photons.....	48
1.3. Techniques utilisant un faisceau de rayons X.....	54
1.4. Techniques utilisant des faisceaux de particules chargées.....	55
1.5. Technique de Microscopie à Force Atomique.....	57
2. L'APPORT DE LA COMBINAISON DES TECHNIQUES POUR L'ANALYSE DE PARTICULES...	59
3. QUELS SUPPORTS POUR LA MICROANALYSE DE PARTICULES INDIVIDUELLES ?.....	60
PARTIE 2 : PHYSICOCHIMIE DE PARTICULES INDIVIDUELLES PRELEVEES SUR SITES.....	63
1. PHYSICO-CHIMIE DE PARTICULES D'AEROSOLS METALLIQUES D'ORIGINE INDUSTRIELLE.....	67
1.1. Caractérisation des particules du site de Noyelles-Godault.....	68
1.2. Microchimie hétérogène de scories polymétalliques des fonderies de plomb et de zinc.....	73
1.3. Impact des retombées des émissions d'usine de recyclage de batteries au plomb sur les végétaux.....	80
1.4. Les particules d'aérosols de la région de Dunkerque.....	93
2. PHYSICO-CHIMIE DE PARTICULES D'AEROSOLS DESERTIQUES.....	109
2.1. Particules d'aérosols du désert du Negev.....	110
2.2. Particules d'aérosols d'Asie.....	118
PARTIE 3 : PHYSICO-CHIMIE DES PARTICULES D'AEROSOLS – ETUDES DE LABORATOIRE.....	123
1. CHIMIE HETEROGENE DE PARTICULES DE CALCITE ET DE $M\text{SO}_4$ (M = Pb, Cd et Zn)...	129
1.1. Interaction de particules de PbSO_4 et de particules de CaCO_3 en milieu humide.....	131
1.2. Interaction de particules de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et de particules de CaCO_3 en milieu humide.....	133
1.3. Interaction de particules de $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ et de particules de CaCO_3 en milieu humide.....	135
1.4. Capture de $\text{HNO}_3(\text{g})$ par les agrégats de $\text{PbSO}_4\text{-CaCO}_3$ en atmosphère humide.....	138
1.5. Chimie hétérogène de microparticules de PbSO_4 et CaCO_3 en flux humide et turbulent.....	140

2. EFFET DU DEPOT D'ACIDES GRAS SUR LA CAPTURE DU DIOXYDE D'AZOTE (NO ₂) PAR DES CRISTAUX DE NaCl EN ATMOSPHERE HUMIDE.....	147
2.1. Caractérisation de la phase gaz et mesure des coefficients de capture de NO ₂ par NaCl polycristallin.....	148
2.2. Caractérisation de la surface de cristaux de NaCl sans et avec recouvrement d'acides gras après capture de NO ₂ en atmosphère humide.....	151
3. ETUDE DE LA CHIMIE DES MELANGES CsI/MoO ₃ ET CsI/H ₃ BO ₃ SOUS VAPEUR D'EAU A HAUTE TEMPERATURE.	159
3.1. Dispositif expérimental.....	161
3.2. Etude du système {Cs, I, Mo, O, H}.....	163
3.3. Etude du système {Cs, I, B, O, H}.....	167
PERSPECTIVES ET PROJET DE RECHERCHES.....	169
REFERENCES.....	175

CURRICULUM VITAE

1- Etat Civil

SOBANSKA Sophie

Française, née le 08 avril 1969

Séparée, 2 enfants Eliott (1998) – Emile (2003)

Adresse professionnelle :

Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, UMR-CNRS 8516

Université des Sciences et Technologies de Lille, Bât. C5

59655 VILLENEUVE D'ASCQ CEDEX

Tel. : 03.20.43.49 01 - Fax : 03.20.43.67.55 - sophie.sobanska@univ-lille1.fr

Date de recrutement au CNRS: le 1^{er} octobre 2001 (CR2)

Fonction actuelle : Chargée de Recherche 1^{ère} classe depuis le 1^{er} octobre 2005.

2- Titres Universitaires

Janv 1999 - Doctorat de Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité, USTL. (Mention très honorable avec les félicitations du Jury)

1994 - DEA de Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité, USTL. (Mention B)

3- Parcours Professionnel

2000-2001 ATER à l'UFR de Chimie, USTL (192h)

1999-2000 Post doctorat au MiTAC, Université d'Anvers (Belgique)

1998-1999 ATER à l'UFR des Sciences de la Terre, USTL (96h)

1995-1997 Vacataire à l'Université de Valenciennes (159 h)

1994-1996 Vacataire à l'ENSCL (192h)

4- Activité de recherche de Thèse et post-doctorale (1994-2001)

1994-1999 Thèse : "Etude de la spéciation du plomb et du zinc dans des poussières industrielles et dans un sol contaminé - Approche par méthodes spectroscopiques" – (Réalisée au Laboratoire de Cristalochimie et Physicochimie du Solide, USTL, en collaboration avec le département Chimie et Environnement de L'Ecole des Mines de Douai, sous la direction des Professeurs JP Wignacourt et R. Guillermo).

1998-1999 ATER : "Relation entre la spéciation des métaux et la porosité des sols" au Laboratoire de Sédimentologie et Géodynamique - USTL.

Ces travaux de Recherches ont été effectués dans le cadre des phases II et III du Programme de Recherches Concertées (Région Nord-Pas de Calais – FEDER – CNRS) et du Programme National de Sol et Erosion.

1999-2000 Stage post doctoral au Micro and Trace Analyses Centre, Université d'Anvers (Belgique) "Micro-caractérisation d'aérosols troposphériques par des techniques de microscopie électronique à balayage et à transmission". Dans le cadre du projet européen : "Global change and sustainable development – Sources, physico-chemical characteristics and climate forcing of atmospheric aerosols"

Directeurs de projet : Prof. F. Adams (MiTAC, Anvers) et Prof. W. Maenhaut (RUG, Gand).

2000-2001 ATER : "caractérisation d'aérosols troposphériques par microspectrométrie Raman" au LASIR – UMR 8516. Projet réalisé dans le cadre de la phase III du PRC.

5- Activité de recherche au LASIR (2001-présent)

En octobre 2001, j'ai été recrutée au CNRS sur un poste de chargé de recherche, sur un programme de recherches axé principalement sur la chimie des particules. Je développe au LASIR des recherches sur la chimie des particules d'intérêt atmosphérique par deux approches complémentaires concernant (i) l'étude des particules collectées au sol et (ii) l'étude de particules synthétisées au laboratoire. Les techniques expérimentales utilisées sont particulièrement dévolues à l'analyse de la particule individuelle dans des conditions *in situ*.

Mes activités de recherche s'effectuent dans l'équipe du LASIR « *Spectrochimie des systèmes complexes* » du LASIR (responsable Pr J.P. Cornard).

Mon activité est intégrée dans le groupe spécialisé dans l'étude des micro-objets avec J. Barbillat (CR CNRS), M. Choël (MCF Lille 1 depuis 2009), Yény Tobon-Correa (MCF Lille 1 depuis 2012) et C. Brémard (DR CNRS Emérite). Le groupe est particulièrement spécialisé dans l'utilisation et le développement des techniques analytiques et d'imageries résolues spatialement. Les spectrométries à excitation photonique, qui apportent des informations moléculaires, sont les domaines d'excellence du LASIR. Leur utilisation systématique est complétée par l'emploi de techniques à excitation ionique et électronique, lesquelles apportent des informations ioniques, moléculaires et/ou élémentaires complémentaires.

Le groupe bénéficie des compétences du Centre Commun de Microspectrométrie Raman animé par M. Moreau (IE CNRS) et du Centre de Spectroscopie Infrarouge animé par I. Dewaele (IR CNRS). Ces centres communs de l'Université de Lille 1 sont implantés au LASIR.

La microscopie à force atomique (AFM), implantée au LASIR par J. Barbillat, est particulièrement dévolue aux études de morphologie de surface des particules dans des conditions *in situ*. La spectrométrie de masse par faisceau d'ions secondaire (ToF-SIMS) du Pôle Régional d'Analyse de Surface, implantée à l'UCCS, est destinée aux analyses de la surfaces des particules. Enfin, les microscopies électroniques couplées aux analyses par spectrométrie de rayons X sont indispensables à l'imagerie des éléments avec une résolution spatiale bien inférieure au micron. Les différents CCM possèdent différents types d'appareils adaptés à la problématique.

Mes travaux ont des implications très fortes dans les actions structurantes au niveau des programmes régionaux sur la qualité de l'air (programme IRENI, Institut de Recherche en Environnement Industriel). Ces activités sont également intégrées dans les actions Nationales (EC₂CO-INSU, projet ADEME), Européennes (« Global change and sustainable development », INTROP et Réseau Marie Curie) et Internationales (PHC STAR Corée du Sud, projet NRF-CNRS).

Les travaux de recherche ont été l'occasion de nombreuses collaborations avec des laboratoires régionaux, nationaux ou étrangers.

Collaborations:

- PC₂A, UMR-CNRS 8522, UST Lille FR-CNRS CERLA
- Micro and Trace Analysis Centre, Université d'Anvers- Belgique
- PHLAM, UMR-CNRS 8523, UST Lille FR-CNRS CERLA
- Département chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai,
- LPCA, UMR CNRS 8101, Université du Littoral Cote d'Opale ,
- ECOLAB, UMR CNRS–UPS–INPT n°5245, Toulouse
- ISterre UMR CNRS 5275, UR IRD 219 – Université Joseph Fourier, Grenoble

- LA, UMR CNRS 5560-IRD UR 219, Université de Toulouse.
- L2EC, DPAM/SERIC, IRSN, Cadarache
- Aerosol Microanalysis Laboratory, INHA University, Incheon, Corée du Sud.
- Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, John Paul II Catholic University of Lublin University of Lublin, LUBLIN, Pologne.

6-. Activités d'encadrement

Encadrement Post-doctoral :

Hee-jin Hwang – 1er juin au 31 août 2008 – financement USTL – « *Imagerie et microspectrométrie Raman de micro et nano particules désertiques dans le but de mieux comprendre la physico chimie hétérogène des particules atmosphériques* » - en soutien au programme STAR.

Eva Schreck - 1^{er} septembre 2010 – 1^{er} septembre 2012 – Financement ADEME – en soutien au Projet DIMENSION - « *Détermination de l'impact environnemental des métaux (Pb, Cd et Cu) présents dans des nanoparticules issues d'activités anthropiques ou de composés modèles* ».

Encadrement doctoral :

Dimitri Deneele Bourse Ecole des Mines. "*Caractérisation, simulations expérimentales et thermodynamiques de l'altération de déchets vitreux*" au Laboratoire des Processus et Bilan des Domaines Sédimentaires (PBDS - UMR 8110) et L'Ecole des Mines de Douai (Dir de Thèse : B. Ledésert - PBDS). Participation à 25%. Programme PRC - soutenue en décembre 2002

Guillaume Falgayrac - Bourse MENERT – "*Physicochimie de micro particules pour la prévision de la spéciation du plomb, du zinc et du cadmium dans des aérosols de pollution atmosphériques*". Co-encadrement avec C. Brémard. Programme IRENI et bourse européenne INTROP - soutenue en décembre 2006

Juliette Rimetz – Bourse Ecole des Mines – "*Spéciation et réactivité d'aérosols particuliers issus d'activités métallurgiques*". En collaboration avec l'Ecole des Mines de Douai (EMD). Co-encadrement avec C. Brémard (LASIR) et E. Perdrix (EMD). Programme IRENI – soutenue le 6 décembre 2007

Sara Scolaro – Bourse Marie Curie "*Chemical interactions and reactions at the interface between aerosol particles covered with fatty acid films and gaseous pollutants*". Co-encadrement avec C. Brémard (LASIR) et D. Petitprez (PC2A UMR CNRS 8522 – USTL) – Programme IRENI et Programme Européen TOTECAT (MEST-CT-2005-020659) – Soutenue le 5 novembre 2009.

Gaëlle Uzu – Bourse ADEME – Industrie (STCM) « *Spéciation, transfert vers les végétaux et approche toxicologique des émissions atmosphériques d'une usine de recyclage de plomb.* », au Laboratoire d'Ecologie Fonctionnelle (ECOLAB), UMR 5245 INPT-CNRS-UPS- (Dir. De thèse C. Dumat). Participation à 50%. Programme CITRIX-EC₂CO-INSU. Soutenue le 30 octobre 2009.

Marion Lacoue-Negre – BDI CNRS – IRSN « *Chimie de l'iode dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire en situation d'accident grave – Etude de mélanges CsI/MoO₃ sous*

vapeur d'eau» Co-encadrement avec C. Brémard (LASIR) et H. Mutelle (IRSN/DPAM/SERIC/L2EC) Soutenue le 6 décembre 2010

Mélany Gouello – bourse IRSN « *Etude de la composition, de la spéciation et de la structure d'aérosols multi composants susceptibles de se former dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire en cas d'accident grave* » Co-encadrement avec E. Blanquet (SIMaP UMR CNRS 5266 Université Joseph Fourier, Grenoble) et H. Mutelle (IRSN/DPAM/SERIC/L2EC). Soutenue le 6 novembre 2012

Olivier Legié – BDI CNRS-Région « *Influence des acides gras sur la réactivité des sels marins – Etude à l'échelle de la particule individuelle* » Co-encadrement avec J. Barbillat (LASIR). Programme IRENI – abandon en Août 2010.

Tibo Lévêque – Bourse ADEME – STCM « *Influence de la bioturbation des lombrics sur la phytodisponibilité et la bioaccessibilité des ETM dans les sols* » au Laboratoire d'Ecologie Fonctionnelle (ECOLAB) (dir de thèse C. Dumat) en collaboration avec Yvan Capowieck (INRA Avignon). Participation à 25 % - Projet ADEME-BIOTUBA (octobre 2010-2013)

Vincent Dappe – Bourse Région – Lille 1 – Programme IRENI – « *Vieillesse atmosphérique de particules métalliques submicroniques – Impact sur les mécanismes d'accumulation et de transfert foliaires des métaux dans les végétaux.* » Co-encadrement avec J. P. Cornard – Collaboration avec Prof Damien Cuny (Lille 2) et B. Hanoune (PC₂A) Projet EC2CO/INSU-DIMENSION et IRENI (octobre 2012-2015)

Encadrement DEA/Master recherche :

Aurélié Rolle – "Oxydation de la pyrrhotite : microspectrométrie et imagerie raman". DEA Structure et Dynamique des systèmes réactifs – Juin 2002.

Jérémy Tarmoul – "Chimie hétérogène de microparticules minérales avec HNO₃ – Etude par microspectrométrie et Imagerie Raman". DEA Structure et Dynamique des systèmes réactifs – USTL - soutenu en Juin 2005.

Nicolas Naud – "Evaluation de supports de collection pour l'analyse de particules atmosphériques inférieures à 10 µm par Imagerie Raman". Master Environnement de l'USTL – Soutenu en Juin 2006.

Vincent Dappe – "Etude de la contamination des parties aériennes des plantes par des particules d'origine industrielle" Master Chimie Energie Environnement – Soutenue en juin 2012

Encadrement Stagiaires de Maîtrise et autre :

Laetitia Dangleterre – "Etude d'aérosols troposphérique par microspectrométrie et imagerie Raman" – septembre à décembre 2002.

Isabelle Lebrun : "Caractérisation par microspectrométrie et imagerie Raman des particules primaires issues des fours de cimenterie" Magistère de Chimie Physique 1ère année (Université de Paris Sud) Juin-juillet 2007.

Manon Heysck : Programme Poussière LASIR/GSC/KME France – IE CNRS – Octobre – Novembre 2007

Thomas Vergote - "Etude par microspectrométrie Raman confocal de la transformation des poussières minérales par NO₂ atmosphérique" – Master science de la matière (M1) – Septembre à octobre 2008

Hae-Jin Jung – Doctorante « *Combinaison de la microspectrométrie Raman et de la microscopie électronique analytique pour la caractérisation de particules désertiques* » (Programme NRF-CNRS) 2011-2012 – Collaboration avec INHA University (Incheon – South Korea) - Visite 2 mois

Hyo-Jin Hom Master recherche « *Combinaison de la microspectrométrie Raman et de la microscopie électronique analytique pour la caractérisation de particules urbaines* » (Programme NRF-CNRS) 2011-2012 – Collaboration avec INHA University (Incheon – South Korea) - visite 2 mois

sept. 96 à Fév. 98 : encadrement des Travaux de recherche d'élèves de 4^{ème} année, option "Environnement et Industrie", au Département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai. (~ 50 h TD/stage) - Responsable d'enseignement : J. C. Galloo (Dpt chimie et Environnement)

1/ "Détermination de l'indice de réfraction d'une poudre par granulométrie laser"

Schacherer Laurent et Duez Annick

2/ "Mise au point de l'analyse quantitative des métaux Pb, Zn et Fe par spectrométrie de fluorescence X dans un échantillon de sol pollué"

Lesire Isabelle et Rivas Robert

7- Activité d'animation et de rayonnement

2004-2006 Membre élue (collège B) de la commission de spécialistes CS 32–40 – de L'Université du Littoral Cote d'Opale

2006-2008 Membre élue (collège B) de la commission de spécialistes groupe VII chimie (sections, 31,32,33) de l'Université d'Artois [Enseignement supérieur]

2008- 2012 Membre de la commission de spécialistes vivier 31eme de l'Université de Lille 1

2002-2006 puis 2010-présent Membre du conseil de Laboratoire

Depuis 2009 membre du comité local d'hygiène et sécurité

2011-2013 membre du conseil de la Division de Chimie Physique de la Société Chimique de France

Evaluation d'articles pour Atmospheric environment, Analytical Chemistry, Atmospheric Chemistry and Physics, Environmental Science and Technology, Environmental Pollution.

8- Liste de publications et de communications

Articles parus dans revues avec comité de lecture

1. S. Sobanska, J.P. Wignacourt, P. Conflant, M. Drache, I. Bulimestru and A. Gulea, "A new CuBi_2O_4 precursor: synthesis, crystal structure and thermal behavior of $\text{Cu}(\text{BiEDTA})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ", *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 1996, 33, 701-712.
2. S. Sobanska, M. Lagrenee, J. P. Wignacourt and E. Holt, "Copper(II)diaqua(3,6-carboxylatopyridazine)dihydrate", *Acta Crystallographica*, 1999, C5, 553-555.
3. S. Sobanska, J.P. Wignacourt, P. Conflant, M. Drache, M. Lagrenee and E. Holt, "Synthesis, Thermal analysis and crystal structure of lead(II)diaqua-3,6-dicarboxylatopyridazine. Evaluation of performance as a synthetic precursor", *New Journal of Chemistry*, 1999, 23, 393-396.
4. S. Sobanska, N. Ricq, A. Laboudigue, R. Guillermo, J.P. Wignacourt, J.C. Merlin, J. Laureyns and C. Brémard, "Micro-chemical investigations of dust from lead foundries", *Environmental Sciences and Technology*, 1999, 33, 1334-1339.
5. S. Sobanska, B. Ledésert, D. Deneele et A. Laboudigue. "Alteration in soils of slag particles resulting from lead smelting", *C. R. Acad. Sci., Sciences de la Terre et des planètes – Géosciences de surface*, 2000, 331, 271-278.
6. M. Buatier, S. Sobanska and F. Elsass. "TEM-EDX investigation on Zn and Pb contaminated soils" *Applied Geochemistry*, 2001, 16, 1165-1177.
7. Sobanska S., Pauwels B., Maenhaut W. and Adams F, "Single particle characterisation and related sources of tropospheric aerosols in the Negev desert (Israelevich et al.)", *Journal de Physique IV*, vol 12, Pr10, Nov2002. "From the impact of Human Activities on our Climate and Environments to the mysteries of Titan" – *ERCA – Volume 5 – European Research Courses on Atmospheres*, Grenoble, France, 2002, Ed. C. Boutron, p161-183.
8. Perdrix, E., Lecornet, G., Delalain, P., Sobanska, S., Guegan, H., Laureyns, J., Robache, A., Morin, A., "Speciation of lead in ambient air dust combining individual particle analysis by ESEM-EDS, micro-Raman, micro-PIXE and bulk analysis by ICP-MS and selective chemical extractions", *Journal De Physique IV*, 2003, 107, 1037-1040.
9. Sobanska S, Coeur C., Maenhaut W., Adams F., "SEM-EDX characterization of tropospheric aerosols in the desert of Negev (Israelevich et al.)", *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2003, 44, 299-322.
10. A. Boughriet, J. Laureyns, P. Recourt, S. Sobanska, G. Billon, B. Ouddane, and C. Brémard, Raman and SEM/EDS microanalytical studies on the elemental and molecular characteristics of lead ore, *European Microscopy and Analysis*, 2004, Nov., 17-19.
11. Y. Batonneau, C. Brémard, L. Gengembre, J. Laureyns, A. Le maguer, D. Le maguer, E. Perdrix, S. Sobanska, "Speciation of PM10 Sources of Airborne Non-ferrous Metals

- within the 3-km Zone of Lead/Zinc Smelters", *Environmental Science and Technology*, 2004, 38, 5281-5289.
12. Y. Batonneau, S. Sobanska, J. Laureyns and C. Brémard "Confocal Microprobe Raman Imaging of Urban Tropospheric Aerosols", *Environmental Science and Technology*, 2006, 40, 1300-1306.
 13. S. Sobanska, G. Falgayrac, J. Laureyns, C. Brémard, "Chemistry at level of individual aerosol particle using multivariate curve resolution of confocal Raman image", *Spectrochimica Acta, Part A*, 2006, 64, 1102-1109.
 14. G. Falgayrac, S. Sobanska, J. Laureyns, C. Brémard, "Heterogeneous chemistry between PbSO₄ and calcite microparticles using Raman micro imaging", *Spectrochimica Acta, Part A*, 2006, 64, 1095-1101.
 15. - M. Choel, K. Deboudt, P. Flament, G. Lecornet, E. Perdrix., S. Sobanska "Fast evolution of rich-Pb and Zn atmospheric particles in the local urban environment of a lead smelter", *Atmospheric Environment*, 40, 2006,4439-4449.
 16. J. Rimetz-Planchon, E. Perdrix, S. Sobanska, C. Brémard, PM10 air quality variations in an urbanized and industrialized harbour, *Atmospheric Environment*, 2008, 42 7274–7283
 17. S. Sobanska, M. Choël, J. Barbillat, J. Rimetz-Planchon, M. Moreau, C. Brémard. Analyse des Eléments Traces Métalliques dans les particules atmosphériques par micro-imageries. *Air Pur N°75*, 2008, p 22-26
 18. S. Scolaro, S. Sobanska, J. Barbillat, J. Laureyns, F. Louis, D. Petitprez and C. Brémard. Confocal Raman imaging and atomic force microscopy of the surface reaction of NO₂ and NaCl(100) under humidity. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2009, 40 (2), 157-163, DOI: 10.1002/jrs.2098
 19. G. Uzu, S. Sobanska, Y. Aliouane, P. Pradere and C. Dumat, Study of lead phytoavailability for atmospheric industrial micronic and submicronic particles in relation with lead speciation. *Environmental Pollution*, 2009, 157, 1178-1185. doi:10.1016/j.envpol.2008.09.053
 20. Aghnatiou, C., Sobanska, S., Louis, F. , Petitprez, D., Heterogeneous reactivity of nitrogen dioxide on mineral particulate, *Pollution Atmospherique*, Issue 207, July 2010, Pages 315-321
 21. G. Uzu, S. Sobanska, G. Sarret, M. Munoz and C. Dumat, Foliar lead uptake by lettuce exposed to atmospheric fallouts, 2010, *Environmental Science and Technology*, 2010, 44, 1036-1042.
 22. Karine Deboudt, Pascal Flament, Marie Choël, Alexandre Gloter, Sophie Sobanska and Christian Colliex, Mixing state of aerosols and direct observation of carbonaceous and marine coatings on African dust by individual particle analysis, *Journal of Geophysical Research D*, 2010, 115 (24), D24207.

23. Gaëlle Uzu, Sophie Sobanska, Geraldine Sarret, Philippe Pradere, Camille Dumat, Characterization of lead-recycling facility emissions at various workplaces: important insights for sanitary risks assessment, *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186 (2-3), 1018-1027.
24. S. Sobanska; H. Hwang, M. Choel, H. Kim, J. Barbillat, C-U Ro, Investigation of chemical mixing state of individual Asian dust particles by the combined use of electron probe X-ray microanalysis and Raman microspectrometry, *Analytical Chemistry*, 2012, 84, 3145-3154.
25. E. Schreck; Y. Foucault; G. Sarret; S. Sobanska; L. Cécillon; M. Castrec-Rouelle; G. Uzu; C. Dumat, Foliar uptake of metals and metalloids by various plants in the context of sanitary risk assessment under urban atmospheric pollution. *Science of Total Environment*, 2012, 427-428, 253-262.
26. G. Falgayrac, S. Sobanska, C. Brémard, Particle-Particle Chemistry between Micrometer-Sized PbSO₄ and CaCO₃ Particles in Turbulent Flow Initiated by Liquid Water. *Journal of Physical Chemistry A*, 2012, 116, 7386-7396.

Proceeding à comité de lecture

1. C. Gommy, S. Sobanska, E. Perdrix et R. Guillermo, "Using selective chemical extractions and physical techniques for the determination of zinc-clays association in contaminated soil", Proceeding "on Electromigration applied to soil remediation", Albi, 15-16 mai 1997.
2. S. Sobanska, A. Laboudigue, B. Ledésert, J.P. Wignacourt, C. Brémard and R. Guillermo, "Association of lead and zinc with iron-containing phases within a contaminated soil. Chemical and physical investigations", 16th world congress of soil science, Montpellier, 20-26 Août 1998.
3. B. Ledésert and S. Sobanska "Occurrence of Pb, Zn and Cd-bearing particles in the porosity of contaminated lands", Mineralogy and Environment, Mineralogical Society Winter Conference, Aberdeen, 7-8 janvier 1999.
4. S. Sobanska, C. Coeur, B. Pauwels, W. Maenhaut and F. Adams. "Micro-characterization of tropospheric aerosols from the Negev desert, Israel", *Journal of Aerosol Science*, 2000, Vol. 31, Suppl. II, S344-S345.
5. J. Rimetz - Planchon, L. Lamaison, L. Alleman, E. Perdrix, S. Sobanska, C. Brémard, Etude de la composition chimique résolue en taille des PM₁₀ prélevés en zone multi-influencée - Cas de l'agglomération de Dunkerque. Journées Interdisciplinaires de la Qualité de l'Air (JIQA), Villeneuve d'Ascq, France, 25-26 Janvier 2007. (7p)
6. S. Scolaro, S. Sobanska, J. Barbillat, J. Laureyns, F. Louis, D. Petitprez, C. Brémard, Réactivité de l'aérosol marin à la pollution atmosphérique par NO₂. Une étude de laboratoire. Journée Interdisciplinaires de la qualité de l'air, Lille, 7 et 8 février 2008. (12p)
7. Marion Lacoue-Negre, H. Mutelle, F. Cousin, S. Sobanska, C. Brémard Speciation of Aerosols Transported in the Primary Circuit: A Comparative Study, International Conference, Nuclear Energy for New Europe, Bled, Slovenia, 14-17 septembre 2010.

8. Sobanska, S., Uzu, G., Moreau, M., Choël, M., Dumat, C., Foliar lead uptake by lettuce exposed to atmospheric fallouts: Raman imaging study, AIP Conference Proceedings, Volume 1267, 2010, Pages 504-505
9. Aghnatios, C., Sobanska, S., Louis, F., Petitprez, D., Heterogeneous reactivity of nitrogen dioxide on mineral particulate, Pollution atmosphérique, 2010, 203, 315-321.
10. Eva Schreck, Yann Foucault, Sophie Sobanska, Géraldine Sarret, Roseline Bonnard, Camille Dumat, "Comparison of foliar lead uptake and absorption mechanisms by different plants" proceeding of 12th International Conference on Environmental Science and Technology (CEST2011), 8-10 septembre 2011, Rhodes Island, Greece
11. S. Sobanska, G. Uzu, E. Schreck, M. Choël, M. Moreau, N. Nuns, J. Barbillat and C. Dumat, "Foliar lead uptake by lettuce exposed to atmospheric fallouts: A combined Raman and ToF-SIMS imaging study for a localized lead speciation" Proceeding of 12th International Conference on Environmental Science and Technology (CEST2011), 8-10 septembre 2011, Rhodes Island, Greece
12. M. Gouello, M. Lacoue-Negre, H. Mutelle, F. Cousin, S. Sobanska, " Chemistry of Iodine and Aerosol composition in the Primary Circuit of a nuclear power plant" proceeding of ICAPP 2011, Nice, France, May 2-5, 2011.
13. M. Gouëlle, H. Mutelle, F. Cousin, S. Sobanska, E. Blanquet, " Chemistry of Iodine and Aerosol Composition in the Primary Circuit of a Nuclear Power Plant" proceeding of 21st, Internatioanl Conference, Nuclear Energy for New Europ, Ljubljana, 5-7 september 2012.

Communication à des congrès, symposium

Communications orales

1. S. Sobanska, B. Ledésert, A. Laboudigue, R. Guillermo and J. P. Wignacourt, "Particulate trace metal speciation in dust and soil and relationships with physical fractions: A physicochemical approach", 9th European Union of Geosciences, Strasbourg, 23-27 mars 1997.
2. S. Sobanska, B. Ledésert, C. Brémard, J. Laureyns and R. Guillermo "Raman microspectrometry study of calcite-lead and hematite-lead associations - Application to the speciation of lead in polluted soils", , Mineralogy and Environment, Mineralogical Society Winter Conference, Aberdeen, 7-8 janvier 1999
3. N. Dupuy, S. Sobanska, Curve resolution methods applied on the analysis of atmospheric pollutants - Application to sulfates analysis. Chimométrie 2003, Paris 4 et 5 décembre 2003.
4. G. Falgayrac, C. Brémard, S. Sobanska, J. Laureyns, "Raman microscopy and molecular imaging", 1^{ère} journée interdisciplinaire de la qualité de l'air, Lille, 29 janvier 2004.

5. S. Sobanska, G. Falgayrac, J. Laureyns, C. Brémard, Raman Imaging a versatile technique to investigate the chemistry at the level of individual particles. European Aerosol Conference, Budapest, 6-10 septembre 2004.
6. S. Sobanska, "Imagerie Raman et analyse multivariée. Application à la chimie des aérosols atmosphériques", 11èmes journées du Groupe Français de Spectroscopie Vibrationnelle, Imagerie et cartographie en spectroscopie vibrationnelle : Etat de l'art, innovation et perspectives. Les Houches, 26-28 janvier 2005.
7. S. Sobanska, G. Falgayrac, J. Laureyns, C. Brémard, "Chemistry of individual particles using Raman Micro imaging", Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIV, Anvers, 4-9 septembre 2005.
8. S. Sobanska, J. Lauyrens, C. Brémard, S. Turrell "Use of multivariate curve resolution methods in confocal Raman micro-imaging: Application to atmospheric aerosol particle chemistry. 20th International Conference On Raman Spectroscopy, August 20-25 2006, Yocohama Japon (communication invitée)
9. G Falgayrac, S. Sobanska, J. Laureyns, C. Bremard, Chemistry of calcite and metal-containing particles in wet conditions as proxies of smelter dust aging. Single particle investigation, 1st European Chemistry Congress, Budapest, 27-31 Août 2006.
10. J. Rimetz, S. Sobanska, J. Laureyns, E. Perdrix and C. Brémard, Characterization of PM₁₀ collected in a coastal urban atmosphere (Dunkerque, France) using elemental and molecular micro imaging, 15 th IUAPPA regional conference, Air pollution and environmental health, from science to action: The challenge of particulate matter, 5-8 septembre 2006, Paris-Lille, France.
11. J. Rimetz, E. Perdrix, S Sobanska and C Brémard, Statistical identification of the influences of anthropogenic sources and meteorological parameters on the temporal variations of PM10 in Dunkerque conurbation, France. 15 th IUAPPA regional conference, Air pollution and environmental health, from science to action: The challenge of particulate matter, 5-8 septembre 2006, Paris-Lille, France.
12. J. Rimetz, S. Sobanska, J. Laureyns, E. Perdrix and C. Brémard, Elemental and molecular micro imaging of urban aerosol particles from a coastal city. 7th International Aerosol Conference, St Paul, Minnesota, USA, September 10-15 2006.
13. J. Rimetz - Planchon, L. Lamaison, L. Alleman, E. Perdrix, S. Sobanska, C. Brémard, Etude de la composition chimique résolue en taille des PM10 prélevés en zone multi-influencée - Cas de l'agglomération de Dunkerque. Journées Interdisciplinaires de la Qualité de l'Air (JIQA), Villeneuve d'Ascq, France, 25-26 Janvier 2007.
14. C. Aghnatios, S. Sobanska, F. Louis, D. Petitprez, Réactivité Hétérogène du dioxyde d'azote sur des surfaces aqueuses, Journées Interdisciplinaires de la Qualité de l'Air (JIQA), Villeneuve d'Ascq, 25-26 Janvier 2007.
15. C. Aghnatios, S. Sobanska, F. Louis, D. Petitprez, "Heterogeneous interactions of NO₂ with solid (NH₄)₂SO₄ surfaces", European Aerosol Conference, Salzbourg, Autriche, 9-14 Septembre 2007.

16. C. Aghnatiou, S. Sobanska, F. Louis, D. Petitprez, Réactivité du dioxyde d'azote sur des particules minérales, Journée Interdisciplinaires de la qualité de l'air, Lille, 7 et 8 février 2008.
17. G. Uzu, S. Sobanska, G.Sarret, P. Pradere and C. Dumat, Foliar contamination of *Lactuca Sativa* by fallout from a lead-recycling plant. Society of Environmental Toxicology and Chemistry Europe, 19th annual meeting, 31 may-4 june 2008, Göteborg, Sweden.
18. S. Scolaro, C. Bremard, S. Sobanska, J. Barbillat, D. Petitprez, Heterogeneous reaction of NaCl(100) with NO₂: influence of an organic coating, European Aerosol Conference, 24-29 Août, Thessaloniki, Grèce.
19. J. Barbillat, S. Sobanska, J. Rimetz, S. Scolaro, J. Laureyns, D. Petitprez, C. Brémard, Raman and AFM imaging of marine aerosol particles, XXIX European Congress on Molecular Spectroscopy, Opatija, Croatie, 31 aout au 5 septembre 2008.
20. S. Sobanska, J. Rimetz-Planchon, M. Choel, C. Brémard and J. Barbillat, In situ AFM and confocal Raman microspectrometry combined with chemometric methods for particle imaging, 9th Asia Pacific Microscopy Conference, ICC Jeju, Korea, 2-7 Novembre 2008.
21. M. Choël, K. Deboudt, S. Sobanska, C.-U. Ro, P. Flament, Quantitative analysis of mineral dust particles by SEM/EDX, 9th Asia Pacific Microscopy Conference, ICC Jeju, Korea, 2-7 Novembre 2008.
22. S. Scolaro, D. Petitprez, S. Sobanska, J. Barbillat and C. Brémard, Influence of Fatty Acids coatings on the reactivity of NaCl(100) with NO₂ under humidity: a laboratory model for marine aerosol chemistry. 12th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment 14-17 June 2009, Stockholm, Sweden.
23. G. Uzu, G.Sarret, R. Bonnard, S. Sobanska, A. Probst, J.Silvestre, P. Pradere and C. Dumat, Absorption foliaire des métaux présents dans des particules atmosphériques issues d'une usine de recyclage de batteries : biotest laitue. Deuxièmes rencontres nationales de la recherche sur les sites et sols pollués : pollutions locales et diffuses, 20-21 octobre 2009, Paris, France.
24. G. Uzu, S. Sobanska, G. Sarret and C. Dumat, Foliar absorption of metal from a lead-recycling facility by *Lactuca Sativa*. International Symposium on Mineralogy, Environment and Health, 17-18 September 2009, Université Paris-Est Marne la vallée (France).
25. M. Choël, S. Sobanska, H. Hwang, H. Kim, J. Barbillat and C.U. Ro, Combined use of SEM/EDX and Raman imaging to characterize the mixing state of mineral dust particles. International Specialty Conference: Leapfrogging Opportunities for Air Quality Improvement, (Air Waste Management Association), May 10-14, 2010, Xi'an, Shaanxi Province, China.
26. Gaëlle Uzu, Sophie Sobanska, Marie Choël, Géraldine Sarret, Philippe Pradère and Camille Dumat, Characterization of lead-recycling facility emissions at various workplaces using a complementary approach, International Specialty Conference: Leapfrogging

Opportunities for Air Quality Improvement, (Air Waste Management Association), May 10-14, 2010, Xi'an, Shaanxi Province, China.

27. Lacoue-Negre, Marion, Mutelle, Hervé, Sobanska, Sophie, Brémard, Claude, chemistry of iodine and aerosol composition in the primary circuit of a nuclear power plant. International Aerosol Conference 2010, 29 August – 3 September 2010, Helsinki, Finland.
28. Bonmatin JM, Marchand PA, Sobanska S, Colin ME & Belzunces LP, Colony Collapse Disorder (CCD): Detection of systemic insecticides and interactions with pollinators. The 7th international conference “Aegean Analytical Chemistry days”, 29 September – 3 October 2010, Lesvos, Grèce.
29. M. Gouello, M. Lacoue-Negre, H. Mutelle, F. Cousin, S. Sobanska, I. Nuta, E. Blanquet, “Chemistry of iodine and aerosol composition in the primary circuit of a nuclear power plant” ICAPP 2011, Nice, France, May 2-5, 2011.
30. S. Sobanska, M. Choël, M. Moreau and J. Barbillat, “Combined use of Raman, ToF-SIMS and AFM imaging for characterizing the surface reactivity of sea salts”, Goldschmidt Conference 2011, August 14-19, 2011 in Prague, Czech Republic
31. Eva Schreck, Yann Foucault, Sophie Sobanska, Géraldine Sarret, Roseline Bonnard, Camille Dumat, “Comparison of foliar lead uptake and absorption mechanisms by different plants” 12th International Conference on Environmental Science and Technology (CEST2011), 8-10 septembre 2011, Rhodes Island, Greece.
32. S. Sobanska, G. Uzu, E. Schreck, M. Choël, M. Moreau, N. Nuns, J. Barbillat and C. Dumat, “Foliar lead uptake by lettuce exposed to atmospheric fallouts: A combined Raman and ToF-SIMS imaging study for a localized lead speciation” 12th International Conference on Environmental Science and Technology (CEST2011), 8-10 septembre 2011, Rhodes Island, Greece.
33. M. Choël, S. Sobanska, M. Moreau et J. Barbillat, « Etude des processus physico-chimiques de vieillissement de particules d'intérêt atmosphérique », Journées Franco-Libanaises Physique & Interfaces, 18-21 octobre 2011, Villeneuve d'Ascq, France.
34. Géraldine Sarret, Marie Pierre Isaure, German Montes Hernandez, Rolland Hellmann, N. Menguy, Alain Manceau, Gaëlle Uzu, Sophie Sobanska, Camille Dumat, Emiko Harada, Pierre Saumitou-Laprade, Les rayons X comme sonde pour la localisation et la spéciation des métaux et métalloïdes dans les systèmes naturels, Rayons X et Matière, 9^{ème} édition, RX2011, 28 novembre – 1^{er} décembre 2011, Tours, France.
35. E. Schreck, G. Uzu, M. Moreau, N. Nuns, C. Dumat, J. Barbillat and S. Sobanska. Combined use of Raman and ToF-SIMS imaging to investigate lead speciation on vegetable leaves exposed to industrial particles. ISEAC-37 – 37th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry, 22-25 May 2012, Antwerp, Belgium.
36. S. Turrell, O. Cristini, C. Kinowski, S. Sobanska, T.T. Tran, From Alzheimers disease to Nanodots: 50 years of advances in vibrational spectroscopy. International Conference on

Molecular Spectroscopy of Advanced Materials and Biomolecules” (IMSAB-2012), 7-9 August, 2012, Mavelikara, Kerala, India. (Keynote lecture)

37. Ro C.U., Jung H.J., Eom H.J., Sobanska S., Choel M., Kim H.K., Combined use of quantitative ED-EPMA, ATR-FT-IR imaging, and Raman microspectrometry for the characterization of individual particles of micrometer size. European Conference on X-Ray Spectrometry 2012, 18-22 June 2012, Vienna, Austria.
38. Larue C., Cécillon L., Castillo-Michel H., Sobanska S., Bourguignon J., Carrière M., Bureau S., Magnin V., Sarret G., Environmental dissemination of silver nanoparticles: which impact on crops ? International Conference on Safe production and use of nanomaterials, Nanosafe 2012 November 13-15, 2012 – Grenoble, France.

Communications par affiche

39. S. Sobanska, J.P. Wignacourt, M. Drache, P. Conflant and M. Lagrenee, "Synthèse et structure du plomb dicarboxypyridazine dihydrate, précurseur potentiel de céramiques d'oxydes mixtes de plomb et de bismuth" -2^{èmes} Journées Nationales des Jeunes Physicochimistes, Bordeaux 18 et 19 Juillet 1994.
40. S. Sobanska, M. Lagrenee, P. Conflant, M. Drache and J.P. Wignacourt, "Nouvelle préparation par chimie douce et caractérisation physicochimique des phases $\text{Bi}_{0.775}\text{Ln}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ (Ln = Er, Eu, Sm) de structure type fluorine". Vth European Conference on Solid State Chemistry, Montpellier, 4-7 juillet 1995.
41. S. Sobanska, J.P. Wignacourt, M. Drache, P. Conflant, M. Lagrenee and A. Gulea, "Etude comparative de nouveaux complexes mixtes bismuth-cuivre, précurseurs de Bi_2CuO_4 " Journées Francophones des Jeunes Physicochimistes, Villeneuve d'Ascq, 16-18 juillet 1996
42. A. Gulea, I. Balimestru, P. Conflant, S. Sobanska, J.P. Wignacourt and M. Drache "X-Ray diffraction of the new Bi_2CuO_4 precursor" XII th Conference 'Physical Methods in coordination and supramolecular chemistry, Chisinau, Moldova, 17-19 septembre 1996. (1er prix du poster)
43. C. Gommy, R. Guillermo, A. Laboudigue, B. Ledésert, E. Perdrix, S. Sobanska "Etat physicochimique des métaux dans un sol pollué". Congrès "l'après Charbon", Lille, France, 17-21 mars 1997
44. S. Sobanska, A. Laboudigue, P. Conflant and R. Guillermo, "Etude de la spéciation des métaux lourds dans un sol pollué. Utilisation du MEB Environnemental" Colloque de Microscopie Electronique Analytique, INRA de Versailles, France, 19-21 novembre 1997.
45. B. Ledésert & S. Sobanska, "Location of trace metals in the porosity of contaminated soil" 16th world congress of soil science, Montpellier, France, 20-26 Août 1998
46. S. Sobanska, A. Laboudigue, B. Ledésert, J.P. Wignacourt, J.C. Galloo and R. Guillermo, "Association of lead and zinc with iron-containing phases within a contaminated soil. Chemical and physical investigations" 16th world congress of soil science, Montpellier, France, 20-26 Août 1998

47. C. Gommy, J. M. Haguenoer, I. Lamy, J. Laureyns, B. Ledésert, E. Perdrix, A. Semmoud, S. Sobanska., "Distribution and speciation of Pb in soils contaminated by industrial dusts" International Conference on "Lead exposure, reproductive toxicity and carcinogenicity", 7-9 June 1999, Gargnano, Italy. organisé par: l'IARC-WHO (International Agency for Research on Cancer - World Health Organization)
48. S. Sobanska, C. Coeur, B. Pauwels, W. Maenhaut and F. Adams."Micro-characterization of tropospheric aerosols from the Negev desert, Israel", European Aerosol Conference, Trinity College, Dublin, Ireland, 4-8 sept. 2000.
49. S. Sobanska, D. Deneele, B. Ledésert, E. Garcia-Diaz, J. Laureyns, C. Brémard, " Raman imaging of the (Zn,Pb,As) - containing industrial wastes and their weathering products", European Congress on Molecular Spectroscopy (XXVI), 2-6 septembre 2002, Villeneuve d'Ascq, France.
50. A. Rolle, S Sobanska, Jacky Laureyns, C. Brémard, "Surface oxidation of Fe-S and Zn-S compounds: In situ micro-Raman imaging study", European Congress on Molecular Spectroscopy (XXVI), 2-6 septembre 2002, Villeneuve d'Ascq, France.
51. S. Sobanska, J. Laureyns, C. Brémard, F. Adams, "Microchemistry of aerosols using Raman microspectrometry and Electronic microscopies", CERC3 Young Scientist Workshop: Atmospheric chemistry and Particulate matter, 3-7 juin 2002, Birkerod, Danemark.
52. M. Franssens, E. Perdrix, P. Flament, K. Deboudt, S. Sobanska, F. Verbrugge, G. Lecornet, F. Douay, D. Weiss, "Traçage isotopique de la dispersion et du dépôt sur les sols de poussières atmosphériques générées par une raffinerie de plomb-zinc", 1^{ère} rencontre nationale de la recherche sur les sites et sols pollués, Paris, 15 mars 2002.
53. E. Perdrix, G. Lecornet, P. Delalain, S. Sobanska, H. Guégan, J. Laureyns, A. Robache, A. Morin "Speciation of lead in ambient air dust combining individual particle analysis by ESEM-EDS, micro-Raman, micro-PIXE and bulk analysis by ICP-MS and selective chemical extractions." – XII International Conference on Heavy Metals in the Environment, Grenoble, mai 2003.
54. G. Falgayrac, S. Sobanska, C. Brémard, J. Laureyns. "Interaction de microparticules de PbSO₄ et ZnSO₄ avec la calcite en milieu hydrique. Application à la chimie atmosphérique". Journées Nord-Européennes des Jeunes Chercheurs, Lille, 24 et 25 mars 2005.
55. C. Aghnatios, S. Sobanska, F. Louis. " Réactivité hétérogène du dioxyde d'azote avec des particules de sulfate d'ammonium", Réunion annuelle du Groupe Français de Cinétique et Photochimie en phase gazeuse, Rennes, 22-23 Juin 2005.
56. G. Falgayrac, S. Sobanska, J. Laureyns, C. Brémard, "Heterogeneous chemistry between PbSO₄, ZnSO₄ and calcite using Raman micro imaging", Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIV, Anvers, 4-9 septembre 2005.
57. J. Rimetz, E. Perdrix , S. Sobanska, "Inorganic soluble fraction in PM10: use of a denuder filter-pack system in an urban and industrialised coastal site", European Aerosol Conference, Ghent, 28 août au 2 septembre 2005.

58. K. Deboudt, G. Lecornet, P. Flament, M. Choël, E. Perdrix and S. Sobanska, "Speciation of Pb and Zn in industrial aerosols: fast evolution at the urban scale", European Aerosol Conference, Ghent, 28 août au 2 septembre 2005.
59. S. Sobanska, J. Laureyns, C. Brémard, Imagerie Raman et Méthodes de résolution de spectres appliquées à la caractérisation de particules atmosphériques, Chimie 2005, Lille, 30 novembre au 1^{er} décembre 2005.
60. C. Aghnatios, S. Sobanska, F. Louis, D. Petitprez, "Laboratory Studies of the Heterogeneous Reactivity of Nitrogen Dioxide with Ammonium Sulfate Particles", 19th International Symposium on Gas Kinetics, Orléans (France), 22-27 Juillet 2006
61. A. Aboukaïs, L. Aimoz, L. Alleman, R. Bocquet, C. Brémard, E. Bychkov, M. Choël, D. Courcot, K. Deboudt, H. Delbarre, P. Flament, L. Lamaison, H. Laversin, F. Ledoux, J-F Léon, M. Milochova, E. Perdrix, J. Rimetz, J-P Sawerysyn, S. Sobanska and E. Zhilinskaya. The "IRENI" Project: An integrated approach for the assessment of industrial aerosol sources in urbanised area. 15 th IUAPPA regional conference, Air pollution and environmental health, from science to action: The challenge of particulate matter, 5-8 septembre 2006, Paris-Lille, France.
62. C. Aghnatios, L. Aimoz, C. Brémard, M. Choël, P. Coddeville, C. Coeur-Tourneur, S. Crunaire, K. Deboudt, P. Devolder, P. Diévert, G. Falgayrac, C. Fittschen, P. Flament, J. C. Galloo, F. Henry, G. Khomenko, J. Laureyns, B. Lemoine, F. Louis, J. P. Sawerysyn, S. Sobanska, J. Thiébaud, A. Tomas, E. Turpin. IRENI Air Quality Research Program – Study of the interactions of oxygenated volatile organic compounds with aerosols in a coastal industrial atmosphere (Dunkerque, France). 15 th IUAPPA regional conference, Air pollution and environmental health, from science to action: The challenge of particulate matter, 5-8 septembre 2006, Paris-Lille, France.
63. C. Aghnatios, S. Sobanska, and F. Louis, Measuring heterogeneous uptake coefficients of NO₂ on Solid and Liquid (NH₄)₂SO₄ surfaces, 7th International Aerosol Conference, St Paul, Minnesota, USA, September 10-15 2006.
64. J. Rimetz, E. Perdrix, S. Sobanska and C. Brémard, Use of statistical tools to describe the influence of anthropogenic sources and meteorological parameters on the temporal variations of PM₁₀ in a multi-influenced coastal city. 7th International Aerosol Conference, St Paul, Minnesota, USA, September 10-15 2006.
65. J. Rimetz, L. Lamaison, L. Alleman, E. Perdrix, S. Sobanska and C. Brémard, Size resolved inorganic chemical composition of PM₁₀ in an urban and industrial coastal site. 7th International Aerosol Conference, St Paul, Minnesota, USA, September 10-15 2006.
66. G. Uzu, J. Silvestre, S. Sobanska, P. Pradère, A. Probst, C. Dumat, Impact et spéciation chimique des particules atmosphériques métalliques dans les environs de deux usines de recyclage de batteries. Journée "jeunes chercheurs" SFC, Toulouse, France, le 23 Avril 2007.
67. C. Aghnatios, S. Sobanska, F. Louis, D. Petitprez, "Heterogeneous interaction of NO₂ on mineral particles and aqueous surfaces", ECO-NET Meeting, Szeged, Hongrie, 2-4 Mai 2007.

68. C. Aghnati, S. Sobanska, F. Louis, D. Petitprez, "Heterogeneous atmospheric aerosol chemistry: laboratory studies", ECO-NET Meeting, Szeged, Hongrie, 2-4 Mai 2007.
69. C. Aghnati, S. Sobanska, F. Louis, D. Petitprez, Réactivité Hétérogène du dioxyde d'azote sur des pastilles de chlorure de sodium, Groupe de Cinétique et de Photochimie en Phase Gazeuse, Marseille, France, 4-5 juin 2007.
70. S. Sobanska, J. Rimetz, J. Lauryens, G. Falgayrac, C. Brémard, "Use of Multivariate Curve Resolution Methods in Confocal Raman Micro-Imaging: Application to atmospheric aerosol particle chemistry". Congrès de la Société Française de Chimie (SFC07) : Chimie du Futur, Futur de la Chimie. 16-18 juillet 2007, Paris, France. (Flash présentation et affiche)
71. J. Rimetz-Planchon, E. Perdrix, S. Sobanska, C. Brémard, "A multi-scale characterization of PM₁₀ at an urban and industrialised coastal site", European Aerosol Conference, Salzbourg, Autriche, 9-14 Septembre 2007
72. G. Uzu, S. Sobanska, J. Silvestre, K. Tack, S. Denys, P. Pradère, C. Dumat. "Un test « plante » pour estimer la qualité de l'air, du sol et le risque d'exposition au plomb" POLLUTEC 2007 Colloque Chimie pour un développement durable : Facteur de progrès et d'innovation, Paris-Nord Villepinte, France, 27 et 28 novembre 2007.
73. S. Scolaro, S. Sobanska, J. Barbillat, J. Laureyns, F. Louis, D. Petitprez, C. Brémard, Réactivité de l'aérosol marin à la pollution atmosphérique par NO₂. Une étude de laboratoire. Journée Interdisciplinaires de la qualité de l'air, Lille, 7 et 8 février 2008.
74. G. Uzu, S. Sobanska, J. Silvestre, K. Tack, S. Denys, C. Dumat, Industrial lead particles characteristics in relation with their impact on the biosphere, NanoEco, Nanoparticles in the Environment. Implications and Applications, 2-7 mars 2008, Ascona, Suisse.
75. J. Rimetz-Planchon, S. Sobanska, E. Perdrix, J. Laureyns, K. Deboudt, C. Brémard, Evidence of aerosol pollution formation in marine air masses using automated SEM-EDX and Raman microspectrometry. European Aerosol Conference, 24-29 Août, Thessaloniki, Grèce.
76. J. Rimetz-Planchon, L. Y. Alleman, E. Perdrix, S. Sobanska, C. Brémard, Composition of PM₁₀ in an urban and industrialized harbour under different air quality regimes, European Aerosol Conference, 24-29 Août, Thessaloniki, Grèce.
77. M. Lacoue-Nègre, S. Sobanska, H. Mutelle et C. Brémard. Spéciation par microspectrométrie raman d'aérosols susceptibles de se former dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire en cas d'accident grave. 24ème Congrès Français sur les Aérosols (CFA 2009) 14 et 15 janvier 2009, Paris (Affiche - Article).
78. M. Choël, S. Sobanska, D. Petitprez and J. Barbillat, Micro-Raman imaging of nitrate formation on mineral dust, 12th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment 14-17 June 2009, Stockholm, Sweden.

79. D.Laffaire, I. Fraboulet, S. Sobanska, K. Tack, E. Fiani, O. Le Bihan, Determination of size distribution and chemical composition of fine particulate emissions from cement plants. CEM 2009 9th International Conference and Exhibition on Emissions Monitoring, 23 - 25 Septembre 2009, Stresa, Italy.
80. M. Lacoue-Negre, H. Mutelle, F. Cousin, S. Sobanska, C. Bremard, Speciation of Aerosols Transported in the Primary Circuit: A Comparative Study. International Conference on Nuclear Energy for New Europe 2009, 14-17 September 2009, Bled, Slovenia.
81. G. Uzu, S. Sobanska, G.Sarret, M. Choël, P. Pradere, C. Dumat, Mise en évidence de l'absorption foliaire du plomb présent dans des particules atmosphériques par combinaison de techniques spectroscopiques, JFJPC10, 18-22 octobre 2009, Ambleteuse, France.
82. M. Choël, S. Sobanska, H. Hwang, K. Deboudt, J. Barbillat et C.U. Ro, Imagerie en microscopie électronique à balayage analytique et microspectrométrie Raman de particules désertiques asiatiques, JFJPC10, 18-22 octobre 2009, Ambleteuse, France.
83. M. Lacoue-Nègre, S. Sobanska, H. Mutelle, F. Cousin, C. Brémard, Spéciation des aérosols transportés dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire en cas d'accident grave : étude comparative, JFJPC10, 18-22 octobre 2009, Ambleteuse, France.
84. O. Legier, Sophie SOBANSKA, Marie CHOEL, Jacques BARBILLAT, Imagerie moléculaire du recouvrement d'une surface NaCl(100) par des acides gras, Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs, 18-19 mars 2010, Villeneuve d'Ascq, France
85. Marie Choël, Karine Deboudt, Pascal Flament, Sophie Sobanska, Single particle analysis of internally mixed carbonaceous and mineral dust aerosols, International Aerosol Conference 2010, 29 August – 3 September 2010, Helsinki, Finland.
86. S. Sobanska, G. Uzu, G. Sarret, M. Moreau, M. Choël, J. M. Bonmatin and C. Dumat, Foliar lead uptake by lettuce exposed to atmospheric fallouts: A Raman Imaging Study. The 7th international conference "Aegean Analytical Chemistry days", 29 September – 3 October 2010, Lesvos, Grèce.
87. J.J. Sauvain, G. Uzu, S. Sobanska, G. Sarret, M. Riediker, C. Dumat, Spéciation et bioaccessibilité de métaux lourds dans une entreprise de recyclage de batteries, Journées Franco-Suisses, 16 – 17 Juin 2011, Fribourg, Suisse.
88. Gouëlle M., Mutelle H., Cousin F., Sobanska S., Blanquet E., Chemistry of iodine and aerosol composition in the primary circuit of a nuclear power plant, 21st international conference Nuclear Energy for Europe, Ljubljana, September 5-7, 2012. (1er prix du poster)

Séminaires, Workshops

1. S. Sobanska, A. Laboudigue and R. Guillermo "Spéciation des polluants métalliques dans les poussières et les sols", Journée Microscopie, Ecole des Mines de Douai, mai 1997.

2. S. Sobanska, Maenhaut W. et Adams F. "Micro-characterization of tropospheric aerosols", Workshop "Characterization of Biomass Burning Particles", UIA, Antwerp, Belgique, 12 octobre 2000.
3. S. Sobanska, B. Ledésert, E. Perdrix. Etude de la spéciation des métaux (Pb, Zn) dans les sols pollués : Relation métaux polluants et minéraux des sols – Relation spéciation et porosité des sols. Journée de présentation des résultats du Programme de recherches concertées: Environnement et Activités Humaines - Volet 1: Etude d'un secteur pollué par les métaux. Décembre 2001. Conférence orale (Region)
4. S. Sobanska - Microanalyse et imagerie de particules d'aérosols par microspectrométrie Raman et analyse multivariée – Journée thématique CPER "Qualité de l'air" – Réactivité troposphérique des COV et des particules – 4 juillet 2003, Villeeneuve d'Ascq – Conférence
5. S. Sobanska, Spéciation du plomb, du zinc et du cadmium dans les sols. Séminaire PRC – 7 et 8 Juillet 2004 – Villeneuve d'Ascq - Conférence
6. G. Falgayrac, S. Sobanska, J. Laureyns, C. Brémard "Raman micro imaging application to the study of aerosols", 20 sept-1er oct 2004, the 1st German-french summer school (l'île d'Oleron) (affiche)
7. S. Sobanska, " Microchimie de particules troposphériques - Prélèvements sur site et modèles de laboratoire", Séminaire du LASIR, 31 mars 2005.
8. S. Sobanska, "Imagerie Raman et analyse multivariée. Application à la chimie des particules atmosphériques", Université d'Aix Marseille III, 10 mai 2005, conférence.
9. S. Sobanska, "Caractérisation des poussières", Journée d'information de la FEDEM: Métrologie et mesures des particules fines - PM_{2,5} dans la perspective de la Proposition de Directive sur la Pollution Atmosphérique, 8 juin 2006. (Communication orale invitée).
10. S. Sobanska, Micro imageries Raman et TOF-S-SIMS de particules d'aérosols atmosphériques, journée thématique IRENI « Aerosols » Lille, 16 février 2007 (Communication orale)
11. S. Scolaro, S. Sobanska, F. Louis , D. Petitprez, C. Brémard, Chemical interactions and reactions at the interface between aerosol particles covered with fatty acid films and gaseous pollutants, European Research Courses on Atmospheres, student presentation, Grenoble, Février 2007. (affiche)
12. M. Lacoue-Nègre, S. Sobanska, H. Mutelle et C. Brémard, Spéciation par microspectrométrie Raman d'aérosols susceptibles de se former dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire en cas d'accident grave. Journées des Thèses de l'IRSN, 6-9 octobre 2008, Vogüé (France).
13. S. Sobanska Présentation de l'Axe 1, Action 2 «Etude et Interaction des COVO et des particules en zone urbano-industrielle », Journée IRENI, 10 juillet 2008, Dunkerque (France).

14. S. Sobanska, Micro imagerie de particules d'aérosols. Journée du Centre Commun de Mesure en Microscopie Electronique, 17 janvier 2008, Lille (France).
15. S. Sobanska, C. Brémard, J. Barbillat, M. Choel, J. Laureyns, M. Moreau, M. Lacoue-Negre, J. Rimetz-Planchon, G. Falgayrac. Confocal Raman imaging. Application to atmospheric aerosol particle chemistry. INHA University, South Korea, 28 octobre 2008, (séminaire invité)
16. S. Sobanska, Confocal Raman Imaging. Application to Atmospheric Aerosol particle chemistry, présentation invitée au Laboratoire de Physique et de Métrologie des Aérosols de Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, 28 novembre 2008. Saclay, (France).

Rapports de fin de contrat

1. Etude de la spéciation des métaux polluants dans les poussières d'usine de production de métaux non-ferreux. S. Sobanska, N. Ricq, A. Laboudigue, J-C Galloo, R. Guillermo, C. Brémard, J. Laureyns, J-C Merlin. Chapitre 1, Rapport de la deuxième phase 1996-1997: « Distribution et spéciation des métaux », arrêté Conseil Régional Nord-Pas de Calais n°96 30 00 15, convention FEDER OBJ1 - 96.3 - 02 - n°47/29, décembre 1997.
2. Etude de la spéciation des métaux Zn, Pb et Cd dans un sol pollué. S. Sobanska, A. Laboudigue, J-C Galloo, R. Guillermo, C. Brémard, J. Laureyns, J-C Merlin, B. Ledésert. Chapitre 4. Rapport de la deuxième phase 1996-1997: « Distribution et spéciation des métaux », arrêté Conseil Régional Nord-Pas de Calais n°96 30 00 15, convention FEDER OBJ1 - 96.3 - 02 - n°47/29, décembre 1997.
3. Etude de la spéciation des métaux (Pb et Zn) dans les sols pollués : relation métaux polluants et minéraux des sols – Relation spéciation et porosité des sols. S. Sobanska, B. Ledésert, E. Perdrix, Rapport de la troisième phase 1998-1999: « Etude d'un secteur pollué par les métaux », (arrêté Conseil Régional Nord-Pas de Calais, convention FEDER OBJ1), Page 1-32, décembre 2001.
4. « Caractérisation des métaux polluants dans les Poussières atmosphériques » Programme de Recherches Concertées "Environnement et Activités Humaines. Etude d'un secteur pollué par les métaux. (Région Nord Pas de Calais, Ministère de la Recherche, FEDER) Pages 1-79 (2001) E. PERDRIX, S. SOBANSKA, Y. BATONNEAU, C. BREMARD.
5. « Spéciation des métaux » Esperanza PERDRIX, Antoine ROBACHE, Grégory LECORNET (EMD), Patrice DELALAIN (INERIS), Sophie SOBANSKA (LASIR), Hervé Guégan (ARCANE). – Etude 7 - Contrat Laboratoire Central de la Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) : (décembre 2002)
6. « Caractérisation des particules atmosphériques en milieu anthropisé ». Sophie Sobanska, Programme Qualité de l'air "Métrologie" – CPER 2001-2004 – (mai 2005).
7. Rapport Final IRENI PROGRAMME QUALITE DE L'AIR : AXE 1, ACTIONS 2 « AEROSOLS » 2005-2006 – projet 2 : « L'étude des interactions composés organiques volatils oxygénés (COVO) et des particules en zone urbano-industrielle », Novembre 2006.

8. Rapport synthétique IRENI PROGRAMME QUALITE DE L'AIR : AXE 1, ACTIONS 2 ET 3 : AEROSOLS ET REMEDIATION 2006-2007, projet 2 : « L'étude des interactions composés organiques volatils oxygénés (COVO) et des particules en zone urbano-industrielle », Décembre 2007.
9. Rapport d'étude (N° DRC-07-81976-14395B) « Caractérisation des émissions canalisées de particules primaires issues de fours de cimenterie », Contrat ADEME N°07 77 C 0007, Rapport intermédiaire, ADEME/ATILH/LASIR/INERIS, Novembre 2007.
10. Rapport d'étude « PROGRAMME POUSSIERES », Contrat LASIR/KME France, Contrat ADEME N° 03-74-C0067, Rapport final, Novembre 2007.
11. Rapport d'étude (N° DRC-07-81976-14395B) « Caractérisation des émissions canalisées de particules primaires issues de fours de cimenterie », Contrat ADEME N°07 77 C 0007, Rapport final, ADEME/ATILH/LASIR/INERIS, Avril 2008.
12. Rapport de fin de Contrat EC2CO – CITRIX « Influence de la spéciation du plomb des particules atmosphériques microniques et submicroniques sur son transfert dans le système air-sol- plante et ses impacts environnementaux », ECOLAB, LASIR, Décembre 2008.
13. Rapport du PHC STAR N° 19040UJ « Combined electron microscopy and Raman micro-imaging of atmospheric micro- and nano- sized mineral dust», S. Sobanska et M. Choël, Janvier 2010.
14. Rapport DIMENSION – Projet ADEME, Eva Schreck, Camille Dumat, Sophie Sobanska, mars 2011.

9- Contrats de recherche

Programme de Recherche Concertée "Etude d'un secteur pollué par les métaux"

Objet du contrat : Etude de particules industrielles

Rôle du chercheur Participant

Partenaire(s) associé(s) au contrat

L'Ecole des Mines de Douai (département Chimie et Environnement)

L'Université du Littoral (ELICO – UMR 8013)

Laboratoire des Processus et Bilan des Domaines Sédimentaires –Lille 1

Institut de Recherche en ENvironnement Industriel [GIS] Axe 1 : Qualité de l'air – Action 2 : Pollution atmosphérique : formation, caractérisation, vieillissement des particules d'aérosols

Objet du contrat : Mécanismes de formation, de transformation et de vieillissement des particules d'aérosols en zone urbano-industrielle.

Rôle du chercheur Participant

Partenaire(s) associé(s) au contrat

Ecole des Mines de Douai

Université d'Artois

Université de Lille II

Université des Sciences et Technologies de Lille

Université du Littoral Côte d'Opale

TOols and TEchniques for a Changing ATmosphere (contrat MEST–CT–2005–020659)

[Contrat avec la commission européenne]

Objet du contrat : Laboratory studies of heterogeneous tropospheric chemistry

Rôle du chercheur Participant

Partenaire(s) associé(s) au contrat

Union Européenne

Université des Sciences et Technologies de Lille 1

ESF program :Interdisciplinary Tropospheric Research: from the Laboratory to Global Change (INTROP) – octobre à décembre 2005

Objet du contrat : Application of TOF–Static SIMS to heterogeneous atmospheric chemistry

Rôle du chercheur Participant

Partenaire(s) associé(s) au contrat

Union Européenne

Université des Sciences et Technologies de Lille 1

Unité partenaire Micro and Trace analysis Centre (MiTAC) – Université d’Anvers (Belgique).

Programme National « EC2CO » ÉCOSPHÈRE CONTINENTALE et CÔTIÈRE [contrat de recherche] 2007 -2008

Objet du contrat : Influence de la spéciation du plomb des particules atmosphériques microniques et submicroniques

Rôle du chercheur Participant

Partenaire(s) associé(s) au contrat

ECOLAB, UMR CNRS–UPS–INPT n°5245[Public]

LGIT UMR CNRS 5559 – Université Grenoble [Public]

Etude – programme poussières – Contrat ADEME N° 03–74–C0067 [Contrat de prestations de service] Date de signature 25/06/2007

Objet du contrat : Caractérisation des émissions diffuses de poussières industrielles

Rôle du chercheur Responsable

Partenaire(s) associé(s) au contrat

ADEME[Public]

KME france[Entreprise]

Contrat ADEME N°07 77 C 0007 [Contrat de prestations de service] Date de signature 01/06/2007

Objet du contrat Caractérisation de la granulométrie et la composition des particules primaires émises par les fours de cimenteries

Rôle du chercheur Responsable

Partenaire(s) associé(s) au contrat

ADEME[Public]

Association Technique des Liants Hydrauliques (ATILH)[Entreprise]

INERIS[Public]

Programme d'actions intégrées – Programme Hubert Curien STAR. N° 19040UJ

Objet du contrat : Combined electron microscopy and Raman micro–imaging of atmospheric micro– and nano–sized mineral dust - Date de signature 01/03/2008 (jusqu’en 2009)

Rôle du chercheur Responsable

Partenaire(s) associé(s) au contrat

Aerosol Microanalysis Laboratory - INHA University - Corée du Sud

Contrat IRSN - [Contrat de collaboration de recherche] Date de signature 01/10/2007

Objet du contrat Spéciation par microspectrométrie Raman d’aérosols susceptibles de se former dans le circuit primaire d’un réacteur nucléaire en cas d’accident grave -

Rôle du chercheur Participant

Partenaire(s) associé(s) au contrat

IRSN/DPAM/SERIC/L2EC[Autre]

Programme d'actions intégrées – NRF-CNRS

Objet du contrat : Combined electron microscopy, Micro FTIR and Raman micro-imaging of atmospheric micro- and nano-sized mineral dust - Date de signature 31/08/2010 (jusqu'au 31/08/2012)

Rôle du chercheur Responsable

Partenaire(s) associé(s) au contrat

Aerosol Microanalysis Laboratory - INHA University - Corée du Sud

Programme de Recherche – ADEME - [contrat de recherche] 2010 -2013

Objet du contrat : Détermination de l'Impact environnemental des Métaux de Nanoparticules issues d'activités anthropiques et composés modèles synthétisés. (DIMENSION)

Rôle du chercheur Participant

Partenaire(s) associé(s) au contrat

ECOLAB, UMR CNRS-UPS-INPT n°5245[Public]

INERIS, Pole Caractérisation des Milieux, Direction des Risques Chroniques, Verneil en Hallatte
LRMCX, Laboratoire des Réponses Moléculaires et Cellulaires aux Xénobiotiques. Université Paris Diderot.

Contrat IRSN- [Contrat de collaboration de recherche] février 2010

Objet du contrat : Spéciation par microspectrométrie Raman d'aérosols susceptibles de se former dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire en cas d'accident grave

Rôle du chercheur Participant

Partenaire(s) associé(s) au contrat

IRSN/DPAM/SERIC/L2EC[Autre]

Programme de Recherche – ADEME - [contrat de recherche] 2012 -2013

Objet du contrat : Influence de la bioturbation des vers de terre sur la spéciation des métaux (BIOTUBA)

Rôle du chercheur Participant

Partenaire(s) associé(s) au contrat

ECOLAB, UMR CNRS-UPS-INPT n°5245[Public]

ISterre UMR CNRS 5275, UR IRD 219 – Université Joseph Fourier, Grenoble

LA, UMR CNRS 5560-IRD UR 219, Université de Toulouse.

Programme National « EC2CO » ÉCOSPHÈRE CONTINENTALE et CÔTIÈRE [contrat de recherche] 2012 -2013

Objet du contrat : Etude de l'impact sanitaire des particules métalliques en sites miniers de Bolivie (AEROBOL)

Rôle du chercheur Participant

Partenaire(s) associé(s) au contrat

LGIT UMR CNRS 5559 – Université Grenoble [Public]

LA, UMR CNRS 5560 -IRD UR 219, Université de Toulouse.

INTRODUCTION GENERALE

La motivation principale de mes travaux de recherche au LASIR depuis 2001 concerne l'étude de la chimie de particules d'intérêt atmosphérique. Bien que représentant une très petite partie de la masse de matière de l'atmosphère, les aérosols constituent encore un domaine peu connu concernant leurs implications sur les propriétés physico-chimiques de l'atmosphère. En milieu anthropisé, leur influence sur la qualité de l'air est indéniable même si des incertitudes subsistent quant aux mécanismes de formation et de vieillissement des aérosols de pollutions. Leur impact sur le climat pose encore de nombreuses questions et reste controversé (Lenny Bernstein et al., 2007 ; IPCC, 2012). Les nombreux composés, minéraux et organiques, ainsi que les nombreuses réactions chimiques et photochimiques impliquant les particules, rendent leur étude sur leur terrain très ardue. L'étude des processus physico-chimiques à l'échelle de la particule individuelle impose souvent une étude en laboratoire de systèmes modèles de particules représentatifs des principaux processus hétérogènes opérant dans l'atmosphère.

L'atmosphère est un compartiment complexe de la géosphère. Elle est constituée de 5 couches définies à partir de la surface de la terre, soit : la troposphère, la stratosphère, la mésosphère, la thermosphère et l'exosphère, dont les limites sont fixées par les discontinuités de pression et de température en fonction de l'altitude. Située dans les 8 à 15 premiers kilomètres (selon la latitude), la troposphère contient 80% de la masse de l'atmosphère. Une multitude d'espèces chimiques coexistant en phases gaz, liquide et/ou solide, sont présentes dans l'atmosphère et sont plus particulièrement concentrées dans la troposphère. Les espèces gazeuses (O_2 , N_2 , CO_2 , H_2O , etc) et condensées (sous forme de particules liquides et solides) jouent un rôle fondamental dans les processus de chimie et de physique atmosphérique qui gouvernent le climat et la qualité de l'air. Les aérosols sont définis comme étant des particules liquides ou solides en suspension dans un flux gazeux (Seinfeld, 1998). Dans la troposphère, les sources de particules d'aérosols sont variées, elles peuvent être d'origine naturelle (sels marins, poussières terrigènes, volcans et émissions biogéniques) ou d'origine anthropique (transport, chauffage, industrie, agriculture, feux de biomasse). A l'échelle planétaire, les émissions naturelles représentent environ 98 % en masse de la totalité des émissions particulaires (Raes et al., 2000). Cette proportion varie considérablement lorsque les estimations sont réalisées selon les régions du globe, à une échelle régionale ou urbaine (Laj et al., 2009; Monks et al., 2009; Poschl, 2005; Viana et al., 2008). Les particules d'aérosols peuvent également être le résultat de processus physico-chimiques complexes de transformation de la phase gazeuse ou particulaire intervenant dans la troposphère, on parle

alors d'aérosols secondaires (formation de particules organiques secondaires, formation des sulfates secondaires, transformation des sels marins, des particules désertiques...) (Al-Abadleh and Grassian, 2003; Cwiertny et al., 2008; Finlayson-Pitts, 2009; Usher et al., 2003; Andino and Vivier-Bunge, 2008; Carlton et al., 2009; Holmes, 2007; Ziemann and Atkinson, 2012). La dynamique atmosphérique et le rayonnement solaire influencent fortement sur le cycle de vie des aérosols qui évoluent chimiquement par des réactions homogènes ou hétérogènes, et physiquement par coagulation, agrégation, nucléation, condensation, avant leur retombée au sol par voie sèche ou humide (Holmes, 2007; Kulmala et al., 2004; Vehkamäki and Riipinen, 2012).

Il est aujourd'hui admis que les aérosols peuvent jouer un rôle dans le processus de changement climatique en influençant le bilan énergétique de la planète (IPCC, 2012; Isaksen et al., 2009; Monks et al., 2009 ; Fiore et al., 2012; Isaksen et al., 2009; Poschl, 2005; Unger, 2012), soit *directement* en absorbant et/ou diffusant les radiations solaires et/ou terrestres, mais également *indirectement* en servant de noyaux de condensation des nuages et en influant sur le cycle hydrogéologique global. Enfin, les particules d'aérosols sont des éléments primordiaux de la chimie atmosphérique et de la qualité de l'air (Fiore et al., 2012). Les aérosols ouvrent de nouvelles voies réactionnelles (chimie hétérogène, chimie multiphasique) et servent à la fois de sources ou de puits pour de nouvelles espèces potentiellement réactives et/ou toxiques vis-à-vis de l'environnement et de l'Homme (Brunekreef and Maynard, 2008 ; Shiraiwa et al., 2012). Les effets des aérosols sur les propriétés physico-chimiques de l'atmosphère ainsi que leur impact sanitaire sont fortement dépendants d'une part, de la taille et de la morphologie des particules, et d'autre part, de leur composition chimique et de leur état de mélange (Poschl, 2005; Strak et al., 2012).

L'impact climatique et sanitaire des aérosols suscite depuis plusieurs décennies l'intérêt des recherches en chimie atmosphérique. En effet, pour mieux comprendre leur impact, il s'agit non seulement d'identifier leurs sources, leurs puits, de savoir mesurer leur concentration, leur taille et leur composition chimique (élémentaire et moléculaire), mais également de comprendre leurs mécanismes de formation et/ou de transformation physico-chimiques (leur vieillissement) au cours de leur transport dans l'atmosphère.

De nombreuses études ont été menées sur la caractérisation chimique et physique des aérosols collectés au sol, souvent menées dans le cadre de programmes nationaux ou internationaux. La taille des particules d'aérosols peut varier de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de microns et leur composition chimique se révèle être un mélange complexe d'espèces organiques et minérales, qui dépend beaucoup des caractéristiques des sites de prélèvement.

Les particules les plus fines (< 100 nm) sont généralement issues des phénomènes de nucléation homogène d'espèces gazeuses, d'émissions primaires industrielles (nanomatériaux) ou bien liées à la combustion d'énergie fossile ou de biomasse (Kulmala and Kerminen, 2008; Zhang et al., 2012). Les particules identifiées dans le mode d'accumulation (0.1-1 μ m) proviennent essentiellement de la coagulation et l'agglomération des particules fines et d'émissions primaires issues de la combustion. Enfin les particules microniques ou supermicroniques sont essentiellement des aérosols primaires d'origine naturelle ou anthropique.

La variété de matière condensée et d'espèces gazeuses, ajouté au mélange rapide des espèces dans la troposphère et à l'effet du rayonnement solaire, rend difficile la compréhension des mécanismes physico-chimiques de formation et/ou de transformation des aérosols à partir uniquement des prélèvements, et nécessite souvent des études en laboratoire sur des systèmes simplifiés. En effet, les résultats d'études de laboratoire sur la chimie multiphasique des aérosols apportent une interprétation rationnelle des données complexes issues des analyses des aérosols prélevés dans la troposphère. Il existe de nombreux travaux de laboratoire réalisés en réacteurs ou en chambres de simulation qui déterminent les paramètres thermodynamiques ou cinétiques gouvernant la formation et la réactivité des particules d'aérosols. Ces données sont essentielles à la paramétrisation des modèles de prédiction atmosphérique.

Un nombre restreint d'études a porté sur les processus troposphériques réactifs à l'échelle de l'entité "particule d'aérosol", pourtant reconnus par la communauté comme étant également nécessaires à la paramétrisation des modèles (Kerr, 2002; Ravishankara, 1999). Les procédés chimiques de formation / transformation des aérosols sont nombreux (condensation, échange de surface, adsorption, coagulation...), complexes et très hétérogènes puisqu'ils mettent en jeu les phases solides, aqueuses et gazeuses.

L'étude microscopique des particules d'aérosol, prélevés dans l'atmosphère ou synthétisés en laboratoire, est difficile en raison de la complexité des mécanismes mis en jeu et d'un manque d'outils analytiques véritablement appropriés à la taille des particules d'aérosols (Bzdek et al., 2012; Hatch and Grassian, 2008; Prather et al., 2008). L'acquisition de données sur les processus fondamentaux de chimie hétérogène atmosphérique se heurte à des difficultés techniques et méthodologiques lors du prélèvement et lors des analyses physico-chimiques.

C'est dans ce contexte que s'inscrit l'ensemble de mes travaux de recherche réalisés entre 1999 et 2012, après ma soutenance de thèse. Ils sont une contribution aux études visant à mieux comprendre les processus physico-chimiques fondamentaux opérants à l'échelle de

l'entité réactive que constitue la particule d'aérosol. Une première partie du travail a consisté à développer des méthodologies analytiques adaptées à la taille des particules et aux conditions *in situ*. Ces méthodologies ont ensuite été appliquées à l'étude de particules prélevées dans l'atmosphère et à des particules « modèles » synthétisées en laboratoire.

Les résultats principaux de mon activité de recherche depuis 1999 et exposés dans ce manuscrit sont classés selon les rubriques suivantes :

- L'adaptation et l'application de méthodes appropriées aux systèmes complexes que représentent les particules d'aérosols. En particulier, la mise en œuvre des micro-techniques élémentaires et moléculaires couplées à l'analyse numérique multivariée pour l'identification, la quantification et la répartition des espèces chimiques à l'échelle de la particule individuelle.
- L'utilisation de combinaisons de techniques pour la micro-analyse de particules prélevées sur les sites ateliers afin de mieux comprendre les processus physico-chimiques troposphériques liés à la formation et au vieillissement des particules dans la troposphère.
- L'optimisation d'une méthodologie de simulation en laboratoire des processus atmosphériques de chimie hétérogène à l'échelle des particules individuelles. La préparation et modification chimique d'entités microniques placées en milieu multiphasique dans des conditions contrôlées et inspirer des conditions physico-chimiques de la troposphère.

Ces différents travaux ont été réalisés dans le cadre de programmes européens (« Global change and sustainable development », « INTROP » programs), internationaux (PHC Star, NRF-CNRS), Nationaux (EC2CO-CITRIX, ADEME) ou régionaux (PRC, IRENI) et s'intéressant soit à l'impact climatique des aérosols, soit à leur impact sanitaire. Enfin, plus récemment, l'étude de particules modèles, susceptibles de se former lors d'un accident grave éventuel de réacteur nucléaire fonctionnant à eau pressurisée (REP), a été entreprise en collaboration avec l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN).

Ce mémoire s'articule en trois grandes parties : la première partie est consacrée au développement des méthodologies analytiques pour l'étude des particules individuelles. Une deuxième partie est dédiée à l'étude de particules atmosphériques prélevées au niveau du sol. L'étude en laboratoire des particules modèles d'intérêt atmosphérique sera abordée dans la troisième partie.

Partie 1

Méthodologie d'étude des particules individuelles

La connaissance de la composition chimique, de la taille, de la morphologie, des phases et de la structure interne des particules individuelles fournit des informations indispensables à la compréhension de leurs propriétés macroscopiques physiques, chimiques et optiques, qui sont en relation avec l'influence des aérosols sur le climat, la qualité de l'air et la santé. Les particules d'aérosols sont des entités complexes de tailles microniques ou submicroniques qui nécessitent l'utilisation de techniques analytiques de caractérisation résolues spatialement, adaptées à la taille des particules mais aussi à la taille de leur structure interne. Outre la résolution spatiale, elles doivent être suffisamment sensibles pour détecter les éléments et les espèces chimiques présents dans un volume d'environ $1 \mu\text{m}^3$ ou moins. Les particules d'aérosol sont formées et/ou transformées dans l'atmosphère en présence notamment d'air et d'eau en milieu turbulent, favorisant des structures internes complexes. La connaissance de la structure chimique interne des particules impose d'utiliser des techniques complémentaires qui soient non destructrices des zones analysées. Aussi, les techniques d'analyses opérationnelles dans des conditions *in situ* sont les plus à même d'apporter des informations réalistes. La Figure 1 schématise la structure chimique interne possible d'une particule d'aérosol dans sa complexité et sa diversité.

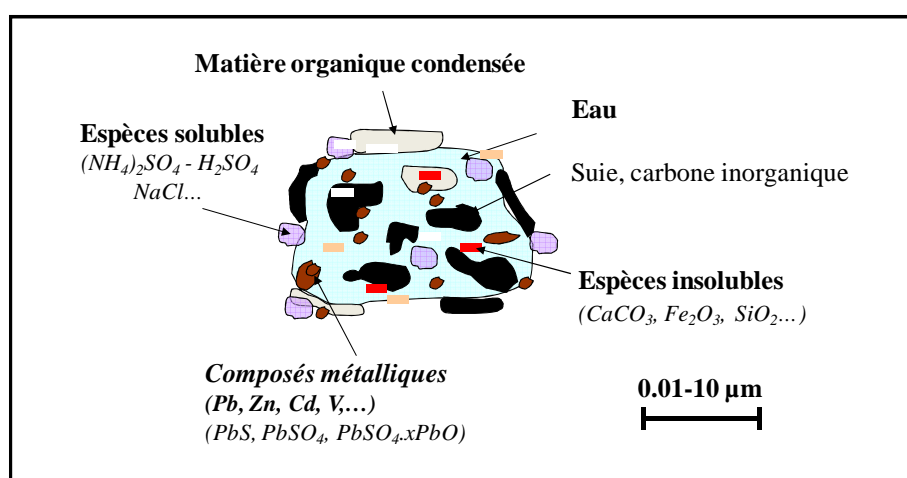


Figure 1 : Schéma représentant une particule d'aérosol dans sa complexité

La détection des aérosols peut s'effectuer à distance, directement dans l'atmosphère, par les techniques de télédétections utilisant un Laser, dites « LIDAR » (Light Detection And Ranging) (Bromwich et al., 2012; Dabberdt et al., 2004; Kasparian and Wolf, 2008). Le LIDAR consiste à envoyer des impulsions laser dans l'atmosphère et à mesurer leur rétrodiffusion en fonction du temps. Le faisceau laser est à la fois diffusé et absorbé par les molécules (gaz) et par les aérosols, contenus dans l'atmosphère. L'extinction augmente avec la quantité d'aérosols et avec la concentration en molécules. Une partie de cette lumière est

rétrodiffusée vers l'émetteur. Pour augmenter l'angle solide de réception, un télescope placé co-axialement au laser est utilisé. Le fait que le laser soit pulsé permet une détection en fonction du temps t et donc, de la distance z entre le laser et le point de mesure ($z=c.t/2$, c étant la vitesse de la lumière dans l'air). Le LIDAR est l'unique technique permettant l'obtention de la distribution verticale des particules dans des temps raisonnables. Elle trouve de nombreuses applications pour la qualité de l'air par le suivi des panaches de pollution urbaine ou industrielle, mais également pour l'étude du transfert radiatif. Le LIDAR Raman permet en particulier la mesure de la concentration en espèces chimiques en phase gaz (par la mesure de l'intensité d'un signal décalé en fréquence lié à la diffusion Raman), le rapport d'humidité ou la température, en repérant le décalage en fréquence lié à une diffusion inélastique de la cible (raies Stokes et anti-Stokes caractéristiques de la molécule concernée). Néanmoins, la technique LIDAR requiert la connaissance *à priori* de l'indice de réfraction complexe et/ou de la forme de la distribution en taille (habituellement prise log normale) des particules. En atmosphère urbaine, ces informations sont difficiles à obtenir à cause de la diversité des types d'aérosols et des distributions multimodales complexes. Ces techniques n'apportent pas encore d'information sur la composition chimique des particules, qui est une donnée importante pour expliquer les propriétés des aérosols.

Des prélèvements, au sol ou embarqués, permettent de collecter des quantités importantes de matière particulaire de l'atmosphère. L'application des techniques d'analyses chimiques et physiques des poudres apporte des informations sur les tailles et les compositions chimiques moyennes des particules prélevées. Parmi les techniques d'analyse chimique les plus couramment utilisées, citons l'ICP-AES, l'ICP-MS, la chromatographie, la diffraction des rayons X (DRX), la spectrométrie de fluorescence X. L'ICP-MS permet une analyse quantitative d'éléments en trace (jusqu'au ppt pour certains éléments). Par contre, les méthodes moléculaires (DRX) sont souvent incapables d'identifier des espèces en faible quantité et apportent des informations moyennes sur les compositions chimiques des particules. Elles ne rendent pas compte de la complexité extrême des mélanges ainsi que du nombre élevé de produits chimiques et de phases.

Durant ces 40 dernières années, les techniques analytiques utilisant des micro faisceaux ont été utilisées pour caractériser les particules individuelles formées dans l'atmosphère ou synthétisées en laboratoire (De Bock and E., 1999; Fletcher et al., 2001; Ghorai and Tivanski, 2010; Laskin, 2010; Moffet et al., 2010). Pour les particules prélevées dans l'atmosphère, la mise en relation des informations obtenues à l'échelle de la particule avec (i) la composition chimique des phases gazeuses et condensées de l'atmosphère, (ii) les

trajectoires de masse d'air et (iii) les conditions météorologiques, permet d'identifier les sources et puits de particules, et d'obtenir une description précise du cycle de vie atmosphérique de l'aérosol pour des conditions et un site donnés. La variété et la spécificité des techniques disponibles pour l'analyse de particules individuelles a fait l'objet de revues et chapitres de livres (Baron, 2001; Hoffmann et al., 2011; McMurry, 2000; Prather et al., 2008; Signorell and Reid, 2011; Sipin et al., 2003).

On distingue deux types de techniques adaptées à l'analyse de particules individuelles, les techniques *on line* (analyse sans prélèvement des aérosols) et *off-line* (analyse après prélèvement des particules sur supports). Les techniques *on line* sont apparues relativement récemment et regroupent toutes les techniques de « Aerosol Mass Spectrometry » dont le principe et leurs applications sont largement détaillés dans la littérature (Bzdek et al., 2012 ; Cecinato et al., 2012 ; Heal et al., 2012 ; Hoffmann et al., 2011; Kolb and Worsnop, 2012 ; Laskin et al., 2012a; Noble and Prather, 2000; Pratt and Prather, 2012a; Pratt and Prather, 2012b; Sullivan and Prather, 2005). Elles permettent de prélever les particules et d'analyser la composition chimique des particules en fonction de leur classe de taille en flux continu. Ces techniques sont appliquées pour la caractérisation de particules prélevées dans l'air ambiant ou en chambre de simulation. Bien que ces techniques soient performantes pour quantifier les espèces chimiques (surtout les espèces organiques) dans une particule en temps réel et donc d'obtenir des profils temporels de la composition chimique des particules, elles ont des applications limitées pour la caractérisation des espèces moléculaires et ne donnent pas d'information concernant la structure chimique de la particule.

Les techniques *off-line* de microanalyse nécessitent un prélèvement préalable des particules, soit par filtration soit par impaction, et impliquent une analyse particule par particule, soit en mode manuel soit en mode automatisé. Toutes ces techniques peuvent être associées à l'imagerie et apportent des informations sur la morphologie et la structure chimique (élémentaire et moléculaire). Ces renseignements concernant les particules individuelles vont permettre de caractériser des sources d'émissions et d'identifier des processus physico-chimiques (condensation, agglomération, transformations chimiques) qui s'opèrent au cours de leur transport dans l'atmosphère et donnent des éléments indispensables à la prédiction de leurs conséquences sur le climat et la pollution. Ces informations chimiques et physiques concernant la particule, sont tributaires des performances des techniques d'analyse et notamment de la résolution spatiale et de la sensibilité.

Nous présentons dans cette partie un bref récapitulatif des techniques de microanalyses les plus utilisées pour la caractérisation de particules ; elles sont brièvement

résumées sur la Figure 2. Dans nos travaux nous avons utilisé les techniques de microscopie électronique analytique (MEB-EDX et TEM-EDX), de microscopie à force atomique (AFM), de micro spectrométrie photonique Raman et FTIR ainsi que le ToF-SIMS. Ces techniques seront donc plus particulièrement détaillées.

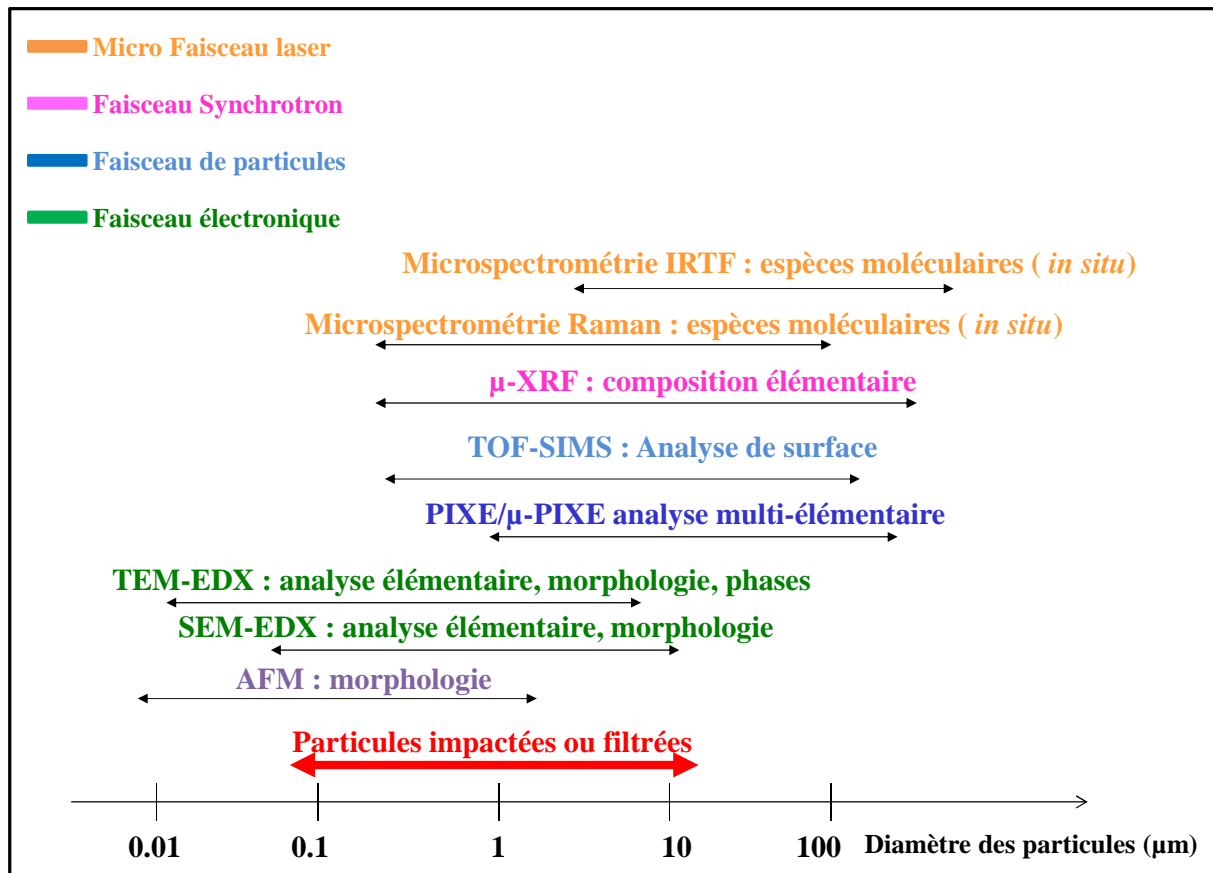


Figure 2 : Schéma résumant les principales techniques de micro analyse utilisées pour caractériser des particules individuelles.

1. TECHNIQUES DE MICROANALYSE APPLIQUEES A LA CARACTERISATION DE PARTICULES INDIVIDUELLES.

Nous pouvons distinguer ces techniques de micro analyse selon le type de faisceau incident quelles utilisent pour sonder la particule. Les phénomènes physiques que les différentes irradiations (faisceau de photon, d'électrons, de protons ou d'ions) mettent en jeu au contact de l'échantillon, soit au niveau atomique, ionique ou moléculaire, vont conditionner leur spécificité et leur performance. Toutefois, la résolution spatiale des appareils dépend aussi de l'état des avancées technologiques de l'instrumentation. Enfin, il y a toujours un compromis à faire entre la meilleure résolution spatiale possible et un rapport signal/bruit convenable.

1.1. Techniques utilisant des faisceaux d'électrons.

Historiquement, les techniques qui ont été le plus largement utilisées pour l'analyse d'aérosols prélevés au sol, sont les techniques utilisant un faisceau électronique. Lorsque le faisceau d'électron entre en collision avec la matière, il va produire des électrons diffractés et rétrodiffusés ainsi que des émissions photoniques. La microscopie électronique à balayage (MEB-EDX, MEBE-EDX, EPMA) et à transmission (MET-EDX, MET-EELS) couplées à la spectrométrie d'émission X dispersive en énergie (EDX) renseignent sur la composition élémentaire, la phase, la taille et la morphologie des particules avec une résolution spatiale variant de $\sim 1 \mu\text{m}^3$ pour le MEB-EDX à $\sim 10 \text{nm}^3$ pour le MET. Des avancées notables ont été réalisées quant à la quantification des éléments par MEB-EDX pour l'analyse des particules individuelles, déposées sur un support, qui sont souvent de taille inférieure au volume d'analyse (Osan et al., 2000; Ro et al., 2004; Ro et al., 2003; Ro et al., 1999 ; Ro et al., 2000; Szalóki et al., 2000; Szalóki et al., 2001 ; Szaloki et al., 2000; Zimmermann et al., 2007). Les détecteurs de rayons X aujourd'hui équipés de fenêtres ultraminesces permettent la détection des éléments légers tels que le carbone, l'azote et l'oxygène, en forte proportion dans les aérosols. Le choix du support de collection des particules se révèle primordial pour une quantification élémentaire rationnelle et à fait l'objet d'une optimisation décrite dans la littérature (Choël et al., 2005 ; Godoi et al., 2006; Maskey et al., 2010). Lorsqu'il est couplé à une analyse d'image, le MEB-EDX peut être employé en mode automatisé, il permet alors l'analyse d'un nombre important de particules statistiquement représentatif de l'échantillon. Le traitement statistique des données de quantification élémentaire des particules (par

classification hiérarchique : HCA ou analyse en composante principale : ACP par exemple) informe sur la corrélation entre éléments. Il permet de définir des classes de particules de composition chimique bien définie qui peuvent être alors associées à la nature des sources de particules ou aux transformations qu'elles auraient subi durant leur transport dans l'atmosphère. Un exemple de classification type est donné dans le tableau 1.

N° du cluster	Composition élémentaire / Critères de classement	Type de particules
1	Si + Al > 70 % de l'intensité totale	<i>Alumino-silicate</i>
2	Ca > 70 % de l'intensité totale	<i>CaCO₃</i>
3	Ca = S variant de 40 à 50% de l'intensité totale	<i>CaSO₄</i>
4	Si > 90% ; Fe = 50-80% ; Ti > 90 % ; Al+Si+M > 90% (M = Ca, Fe, Na, K, Mg), Si+Mg+Ca > 90% ;	<i>Autres alumino-silicates ou mélanges de particules minérales</i>
5	Cl > 50 % avec Na et/ou Mg, K	<i>Particules marines</i>
6	Contient Na, Mg, K et S (variant de 10 à 80%)	<i>Particules marines âgées</i>
7	Ca (> 30%) et/ou Mg (< 30%) avec S (10-50%)	<i>Particules minérales transformées</i>
8	S > 90 % (associé à aucun éléments dont Z >10)	<i>Sulfates secondaires</i>
9	Contient Pb ou Zn (5-50%) ; contient S (10-45%) et K	<i>Particules anthropiques (industrielles, feux de biomasse...)</i>
10	Contient P (14-30%)	<i>Particules des mines de phosphates</i>
11	Non classé précédemment	<i>Autre (mélange de particules)</i>

Tableau 1 : Classification des types de particules obtenue par classification hiérarchique des données d'analyse EDX de particules prélevées dans le désert du Negev (d'après Sobanska et al., 2003).

Combinée à l'analyse d'image, la classification permet d'obtenir une distribution granulométrique du nombre de particules (Figure 3) mais également une distribution en taille des éléments ou classes de particules présentes dans les échantillons (Figure 4). Cette méthodologie initialement développée par les groupes du Prof Van Grieken (Antwerpen University) et du Prof Ro (INHA University) est aujourd'hui communément utilisée pour caractériser les particules prélevées au sol, comme le montre les nombreux articles publiés dans le domaine.

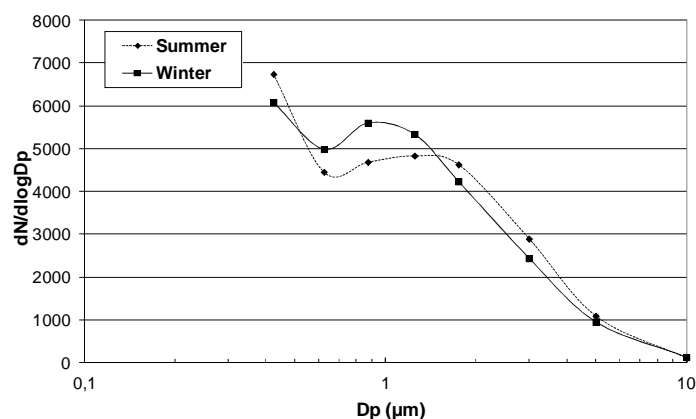


Figure 3 : Exemple de distribution en taille, calculée à partir du nombre de particules analysées en MEB-EDX pour des échantillons collectés en Hiver et en Eté dans le Negev (d'après Sobanska et al., 2002)

La nature des espèces chimiques peut être obtenue indirectement à partir du rapport relatif des éléments quantifiés dans les particules en un point d'analyse donné. Cette méthode présente des limites quant à la caractérisation de la structure interne lorsque la particule est chimiquement très hétérogène, ou lorsque les espèces en mélange possèdent les mêmes éléments (mélange de $\text{NaNO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{NO}_3$ par exemple) ce qui est souvent le cas pour les particules prélevées dans l'atmosphère. De plus, la quantification des éléments légers par EDX reste difficile. Enfin, certaines espèces, d'importance atmosphérique, riches en azote ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , NaNO_3 ...) sont connues pour être des espèces instables sous le faisceau électronique et, peuvent se volatiliser sous l'action du vide dans la chambre échantillon du MEB (10^{-5} à 10^{-7} Torr). L'analyse des particules par MET-EDX n'est envisageable que sur un nombre réduit de particules, puisqu'elle nécessite une optimisation de réglage, pour chaque particule analysée, qu'il n'est pas possible de réaliser en mode automatisé. Grâce à sa résolution spatiale, de l'ordre de 10 nm, la microscopie MET permet de visualiser et de déterminer les morphologies des particules fines (Figure 5a). Associée à l'EDX, elle permet d'identifier les éléments présents dans un volume d'analyse de $\sim 100 \text{ nm}^3$ (Figure 5b) et de donner leur répartition dans la particule. L'exploitation de la microdiffraction électronique d'aire sélectionnée (SAED), réalisable avec le MET, permet d'identifier les phases cristallisées contenues dans les particules (Figure 6).

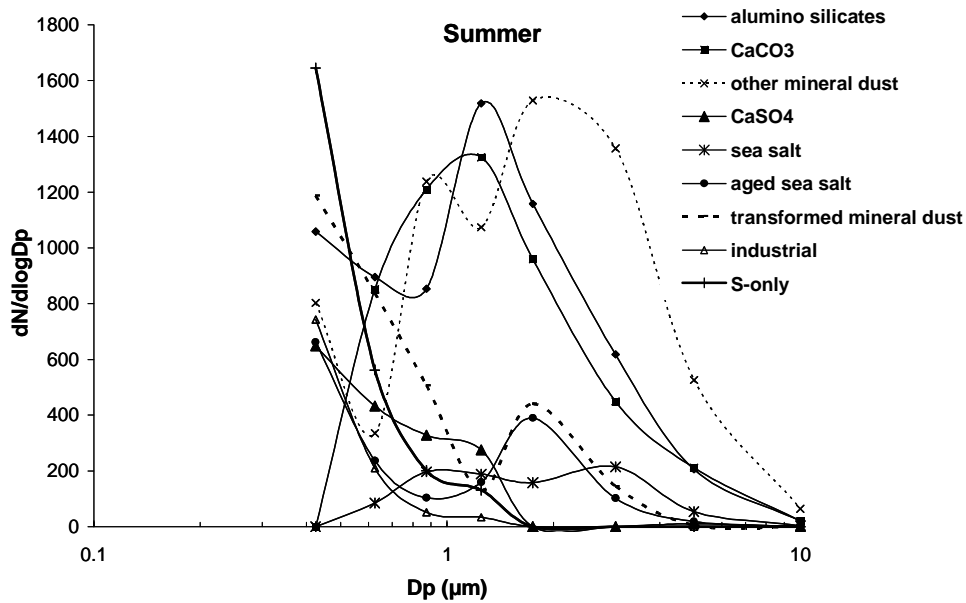


Figure 4 : Exemple de distribution granulométrique du nombre de particules dans chaque classe de particules obtenue par MEB-EDX pour des échantillons prélevés lors de la campagne d'été dans le Negev (Sobanska et al., 2003).

Le MET-EDX a été utilisé pour la caractérisation de particules désertiques ou marines afin d'identifier, pour les particules les plus fines, les phases présentes dans les aérosols (Anderson and Buseck, 1998 ; Li et al., 2003 ; Posfai et al., 1994 ; Posfai et al., 2003). Cette technique s'est révélée particulièrement utile pour la caractérisation des suies atmosphériques comme le démontre les nombreux articles relatifs à ce sujet (Adachi and Buseck, 2011; Adachi et al., 2007 ; Smekens et al., 2007). Elle a conduit notamment à l'identification de la structure en « oignon » d'une particule de suie et de la dimension fractale de sa morphologie, permettant une meilleure compréhension des conditions de sa formation. L'exploitation de la perte d'énergie des électrons transmis (ou MET-EELS) et des spectres qui en résulte, permet de décrire l'environnement d'un élément et donc sa spéciation.

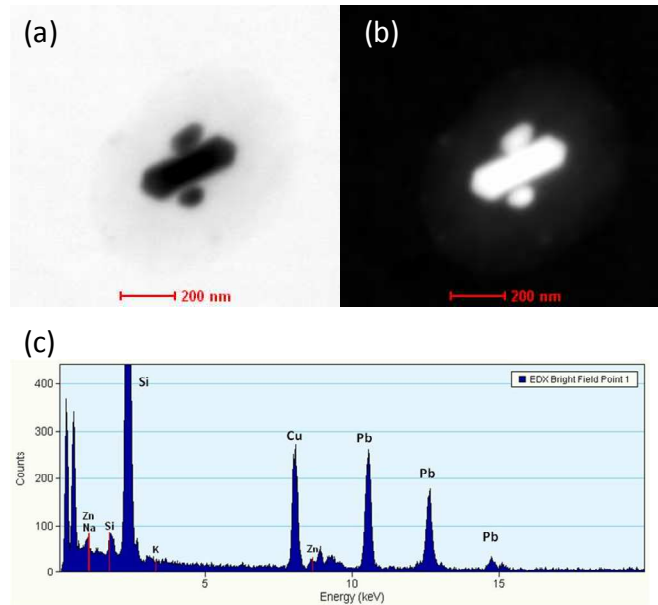


Figure 5 : Images en champ clair (a), en champ sombre (b) et analyse EDX (c) obtenues par TEM-EDX d'une particule submicronique contenant du Pb, Zn et Cu. Echantillon collecté en 2001 sur le site de Noyelle-Godault en aval de l'usine, dans la fraction 1-2.5 μ m.

Cette technique a été plus particulièrement exploitée pour les études de la spéciation du carbone dans les particules atmosphériques (Deboudt et al., 2010). Toutefois, le MET nécessite le conditionnement de l'échantillon dans une chambre sous ultra-vide (10^{-6} Torr). Lors de la mise sous vide, l'évaporation de matière volatile peut entraîner la destruction ou la modification des particules.

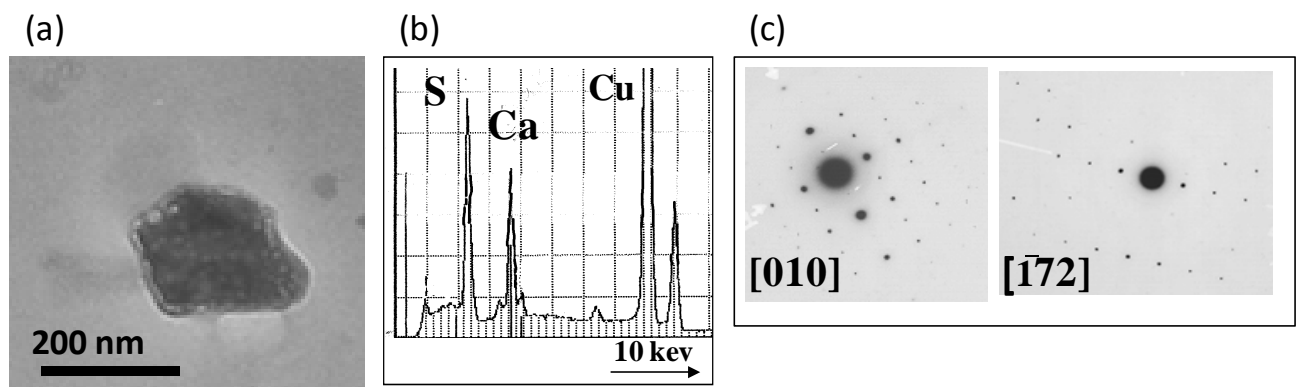


Figure 6 : Analyse TEM d'une particule prélevée dans le Negev (a) image TEM d'une particule < 200 nm (b) analyse EDX montrant la présence de Ca et S (c) diagrammes SAED des axes de zone [010] et [-172] permettant d'identifier la bassanite ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$)

1.2. Techniques utilisant des faisceaux de photons.

L'interaction d'un faisceau de photons avec la matière est susceptible de produire différents effets tels que l'absorption, la diffraction, la réflexion, la diffusion. Mon expérience quant à l'analyse des particules par excitation photonique concerne les méthodes basées sur la diffusion Raman et l'absorption infrarouge. Ces spectroscopies sont basées sur la vibration moléculaire et sont effectives pour tous les états de la matière (gaz, liquides, solides cristallisés ou amorphes). Les spectrométries Raman et Infrarouge se différencient par des règles de sélection et des instrumentations différentes. Ces deux spectroscopies sont utilisables avec des faisceaux focalisés depuis plusieurs décades. Leur résolution spatiale est limitée, par les lois de l'optique en utilisant des objectifs, à approximativement une demi-longueur d'onde de la radiation excitatrice. Ces méthodes de spectrométrie vibrationnelle à excitation photonique s'appliquent très bien aux conditions *in situ* de l'atmosphère, c'est-à-dire à l'air à pression atmosphérique pour des conditions d'humidité, de gaz réactifs et de températures variables.

Les techniques de microspectroscopie vibrationnelle Raman et Infrarouge, sont employées pour la caractérisation des particules individuelles. Leur couplage avec un microscope permet d'obtenir, dans des conditions non destructives, une image optique de la morphologie et une image moléculaire des aérosols. Ces deux techniques sont performantes quant à l'identification des espèces moléculaires contenues dans les particules avec une résolution spatiale de l'ordre de 10 μm . La microspectrométrie FTIR a été utilisée pour identifier et quantifier les groupes fonctionnels des composés présents dans des agrégats de particules (Allen et al., 1994 ; Hopey et al., 2008; Maria et al., 2002 ; Maria et al., 2003 ; Zhao et al., 2006). L'imagerie FTIR de particules a été permise grâce à l'amélioration des détecteurs et en particulier au récent développement de dispositifs micro-ATR-FTIR conduisant indirectement à une amélioration de la résolution spatiale qui peut atteindre $\sim 4 \mu\text{m}$ (Coury and Dillner, 2009 ; Ryu and Ro, 2009 ; Song et al., 2010).

A notre connaissance, la première application de la microspectrométrie Raman à l'analyse de particules atmosphériques a été réalisée au LASIR en 1979 par M. Delhaye et coll. (Figure 7) (Delhaye et al., 1979). Elle a été une des premières applications du premier couplage d'un spectromètre Raman avec un microscope optique par la même équipe en 1975 (Delhaye and Dhamelincourt, 1975).

Analysis of Particulates by Raman Microprobe†

M. DELHAYE, P. DHAMELINCOURT and F. WALLART

Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman Université des Sciences et Techniques de Lille C.N.R.S.—L.P. 2641 Bât. C.5—BP.36—59650 Villeneuve D'Ascq (France)

Figure 7 : Première publication d'analyse de particules atmosphérique par Microspectrométrie Raman.

Les auteurs ont prouvé que la microspectrométrie Raman apporte les mêmes informations moléculaires que les spectromètres conventionnels mais avec une résolution spatiale à l'échelle du micromètre. Depuis, cette technique a été largement appliquée pour l'étude de la chimie des particules et particulièrement pour la caractérisation des particules prélevées dans l'atmosphère (Davis et al., 1998; Huang et al., 2011; Ivleva et al., 2007; Sadezky et al., 2005; Sobanska et al., 1999; Tripathi et al., 2009; Widmann et al., 1998; Zhao et al., 2011). Ces études concernent exclusivement l'analyse de particules en mode ponctuel et ont permis d'obtenir la composition moléculaire d'une particule donnée. Les spectres Raman obtenus sont comparés (position des bandes et intensités relatives) à des spectres référencés dans des bases de données ou à des spectres enregistrés sur des composés de référence pour identifier les espèces. La microspectrométrie Raman a apporté des informations moléculaires directes lors de l'analyse de micro-objets sans préparation particulière des échantillons, par la simple comparaison entre les spectres expérimentaux et des spectres Raman de référence. Toutefois, des limitations sont vite apparues pour une application systématique : la sensibilité au faisceau focalisé, l'émission de fluorescence et la complexité des mélanges ont été des freins importants surtout pour l'analyse d'échantillons environnementaux. De plus, la plupart des travaux concernant l'analyse des particules par microspectrométrie Raman n'exploitent pas les potentialités de l'imagerie Raman pour décrire l'hétérogénéité chimique des particules.

Dès mon travail de thèse, j'ai utilisé les compétences du LASIR autour des microspectromètres Raman pour l'analyse de particules prélevées dans l'environnement (sols, scories, particules atmosphériques). Des publications attestent de ces expériences de pionnier. J'ai participé et bénéficié des développements méthodologiques réalisés dans l'équipe « Environnement » du LASIR avec C. Brémard, J. Laureyns et Y. Batonneau. L'acquisition de spectromètres de plus en plus performants, avec des radiations excitatrices allant de l'UV au proche IR, a permis de s'affranchir de l'émission de fluorescence et de la dégradation photochimique dans la plupart des cas. Les principales avancées méthodologiques sont

résumées ci-après et les pratiques les plus récentes sont détaillées en annexe. L'analyse automatique d'une zone comportant un grand nombre de particules, en utilisant des platines à déplacement sub-micrométrique XYZ piézoélectriques, est actuellement possible. Elle permet l'acquisition de nombreux spectres de qualité dans des temps raisonnables et avec des temps d'irradiation très faibles. Les méthodes d'imagerie classique sont souvent impuissantes pour donner l'image d'une seule espèce en sélectionnant, sur le spectre, une bande Raman caractéristique de l'espèce. En effet, la complexité des mélanges même au niveau d'une particule individuelle engendre des spectres avec des bandes caractéristiques non résolues spectralement qui ne permet pas d'attribuer une bande Raman à une seule espèce chimique. Une méthode statistique d'analyse de spectres Raman, issues de nos problématiques environnementales, a été adaptée en 2002 par Windig en collaboration avec Y. Batonneau (Batonneau, 2002; Windig et al., 2002). Cette méthode permet, à partir de nombreux spectres correspondant à chaque pixel de l'image enregistrée, d'extraire les spectres des espèces pures ainsi que les spectres de ligne de base (fluorescence) en reproduisant correctement les spectres de mélanges. Cette méthode appelée SIMPLISMAX (SIMPLe-to-use Interactive Self-Modeling mixture Analysis) permet d'identifier toutes les espèces (majeures et mineures) actives en diffusion Raman et présentes dans la zone analysée. L'identification des espèces chimiques s'effectuent en comparant les spectres extraits avec ceux des banques de spectres Raman de référence à l'aide d'un logiciel de comparaison. SIMPLISMAX donne également les contributions respectives des concentrations spectrales de chaque espèce pure, en chacun des pixels de l'image. Il est alors possible de reconstruire une cartographie moléculaire de chaque espèce pour l'ensemble de l'image.

Pour être statistiquement représentatif d'un échantillon, il est nécessaire de réaliser l'analyse d'un grand nombre de particules, et donc d'acquérir des images de grande dimension. Ceci implique l'acquisition d'un signal parasite provenant du support de collection qui peut se révéler gênant pour la reconstruction des cartographies des espèces provenant des particules. Les supports de collection, traditionnellement utilisés pour prélever les particules, sont les filtres en fibre de quartz, en nitrate de cellulose ou polycarbonate et ne conviennent pas à l'analyse de particules par microspectrométrie Raman. L'utilisation de supports adaptés à la microspectrométrie Raman et au traitement SIMPLISMAX des données spectrales se sont révélés performant pour l'analyse de particules prélevées dans l'atmosphère comme le montre les articles publiés (Batonneau et al., 2004; Batonneau et al., 2006; Sobanska et al., 2006). La faisabilité de la méthode est illustrée par l'analyse d'une particule par microspectrométrie Raman, présentée sur la Figure 8.

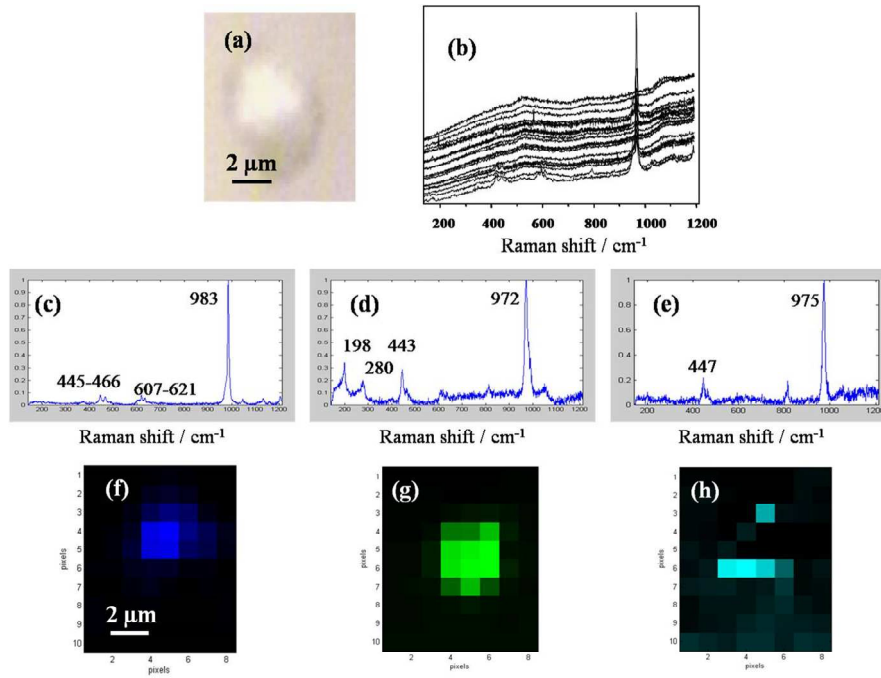


Figure 8 : Analyse par microspectrométrie Raman d'une particule d'aérosol ($\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$). (a) image optique ($\times 100$) (b) données spectrales (80 spectres des 80 pixels), (c), (d) et (e) spectres de diffusion Raman de PbSO_4 , PbO.PbSO_4 et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, (f), (g) et (h) distribution spatiale de PbSO_4 , PbO.PbSO_4 et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. (Sobanska et al., 2006)

La zone explorée de $10 \times 8 \mu\text{m}^2$ est analysée en 10×8 points espacés de $1 \mu\text{m}$ soit un total de 80 spectres. Chaque pixel de l'image représente un spectre de mélange de spectres qu'il est impossible de discriminer par les méthodes conventionnelles. L'extraction des espèces par la méthode SIMPLISMAX montre qu'il existe quatre espèces pures correspondant à trois spectres de diffusion Raman qui ont été identifiés comme étant PbSO_4 (bande caractéristique à 980 cm^{-1}), PbO.PbSO_4 (972 cm^{-1}) et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (975 cm^{-1}) et à un spectre de luminescence attribué au support. La cartographie des espèces montre clairement le recouvrement de la surface des particules de sulfate de plomb par du sulfate d'ammonium (Figures 8f, 8g et 8h).

L'utilisation de différentes radiations excitatrices permet d'avoir une influence sur les émissions de fluorescence et sur la sensibilité de la méthode. Des exemples significatifs sont mis en évidence dans des publications plus récentes de mes travaux (Schreck et al., 2012; Uzu et al., 2010a). Néanmoins, les progrès de l'instrumentation Raman et des méthodes d'exploitation numérique des données spectrales, ne permettent pas encore de s'affranchir des limites physiques de résolution spatiale imposées par l'objectif du microscope utilisé. La résolution latérale limite est $1.22\lambda/\text{NA}$ avec λ la longueur d'onde excitatrice utilisée et NA l'ouverture numérique de l'objectif. La résolution latérale correspond au diamètre du spot

lumineux sur l'échantillon et est d'autant meilleure que la longueur d'onde utilisée est courte et que l'ouverture numérique de l'objectif est grande. La technique confocale permet d'améliorer la résolution axiale qui peut être réduite à $\sim 1\mu\text{m}$ pour les échantillons transparents, au détriment du rapport signal/bruit. Les potentialités de la microspectrométrie Raman confocale pour l'imagerie 3D n'ont pas été exploitées systématiquement pour l'étude des particules. Or, cette méthode, combinée au traitement statistique de données décrite ci-dessus, permet d'obtenir des cartographies en 3 dimensions de la répartition des espèces dans une particule et ainsi de donner une description plus réaliste des états de mélange des particules pour différentes épaisseurs de l'ordre du micron. Un exemple significatif est donné Figure 9 pour une particule prélevée lors d'une des campagnes réalisées à Noyelle-Godault. On démontre que la composition de la particule vue par diffusion Raman dépend de son épaisseur. Une image de $19 \times 20 \mu\text{m}^2$ a été acquise avec une ouverture de trou confocale égale à $150 \mu\text{m}$ (pour réduire le volume d'analyse) avec un pas de $1 \mu\text{m}$ en X et Y et un $\Delta Z = 1 \mu\text{m}$. Ainsi, un total de 4 images a été enregistré, chaque image contenant 380 spectres. La fusion des matrices relatives aux 4 images conduit à une super matrice de 1520 spectres. L'extraction des spectres purs de cette matrice par la méthode SIMPLISMAX montre qu'il existe 6 spectres purs (Figure 9c) correspondant à 5 spectres Raman qui ont été identifiés comme étant caractéristiques du CaCO_3 , du NaNO_3 deliquescent, du NaNO_3 solide, du $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, du TiO_2 et un spectre de luminescence qui peut être attribué à la présence d'argiles et/ou de matière humique. La reconstruction des images 2D (figure 9d) et en tenant compte des intensités (Figure 9e) pour chacune des positions en Z montre que la répartition des espèces n'est pas identique selon la profondeur d'analyse. En particulier, nous pouvons mettre en évidence la présence de TiO_2 qui n'est pas visible à la surface surface de la particule.

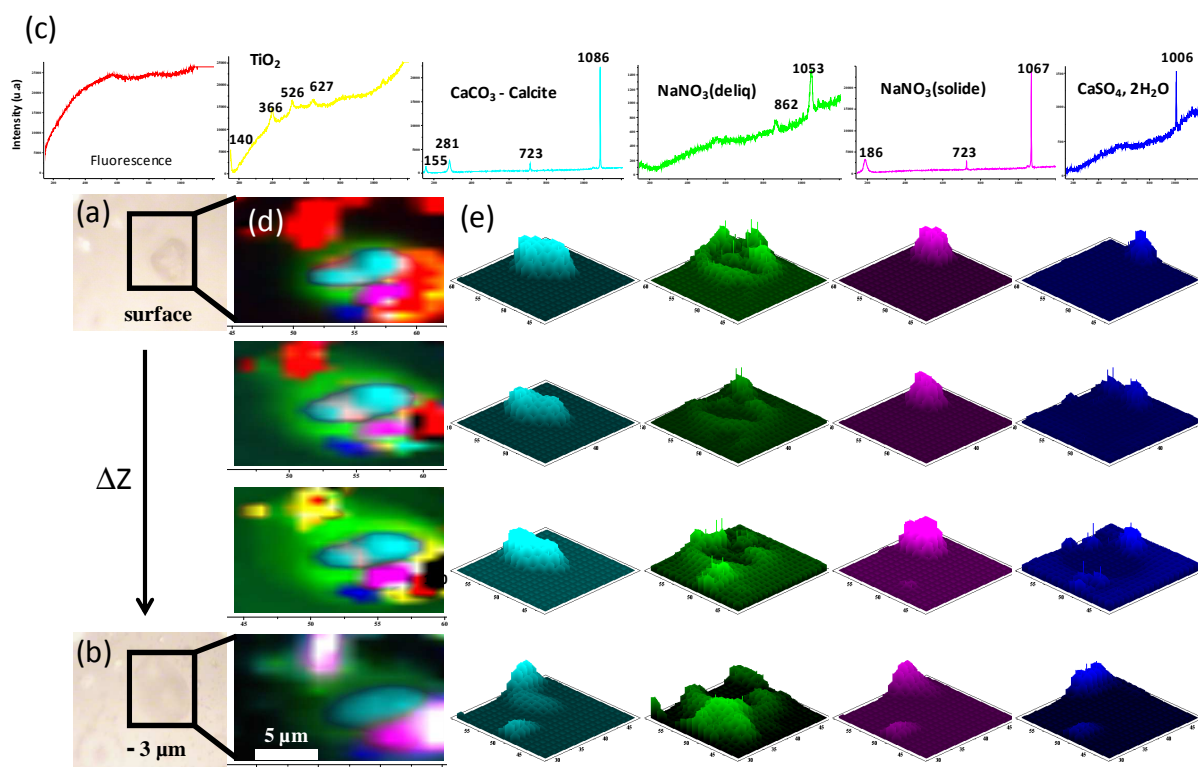


Figure 9 : Reconstruction en 3D de la composition d'une particule d'aérosol par imagerie Raman confocale ($\lambda = 633 \text{ nm}$). (a) image optique (x100) de la surface de la particule et définition de la zone analysée, (b) image optique (x100) de la particule avec une focalisation ΔZ de $3 \mu\text{m}$ dans la particule, (c) spectres extraits après traitement de l'ensemble des 4 images

Les techniques de diffusion Raman en champ proche permettent de s'affranchir théoriquement de la limite de résolution latérale en champ lointain vers une résolution submicronique mais au détriment du rapport signal/bruit (Bailo and Deckert, 2008; Deckert-Gaudig et al., 2008; Yeo et al., 2009). Quelques exemples d'imagerie Raman en champ lointain ont été obtenus pour des échantillons possédant de grandes sections efficaces Raman (fibres de carbone) (Hartschuh et al., 2009 ; Verma et al., 2010), ce qui n'est pas le cas pour les échantillons environnementaux.

Le laboratoire possède une équipe qui a une expertise reconnue dans le domaine du traitement de données d'imageries obtenues par spectroscopies vibrationnelles (Gracia et al., 2011; Jacques et al., 2010; Ruckebusch et al., 2004; Ruckebusch et al., 2003). Récemment l'utilisation de méthodes de traitement de données, dites de « super-résolution », permet d'obtenir une distribution des espèces avec une résolution spatiale inférieure à la résolution imposée par les limites de la diffraction. Le principe de la super-résolution repose sur la fusion ou l'exploitation simultanée de plusieurs images basse résolution d'un même objet, afin d'obtenir une image de plus haute résolution. En d'autres termes, il s'agit d'obtenir une

cartographie moléculaire de la particule à une résolution sub-micronique par l'exploitation d'images décalées d'un déplacement submicrométrique de ce même objet avec une résolution micronique de l'instrument. D'un point de vue spectroscopique, Duponchel et al. 2008 ont développé une méthodologie applicable à la microspectrométrie Raman en champ lointain (Duponchel et al., 2008; Offroy, 2012; Offroy et al., 2010). La méthode a été appliquée avec succès à l'analyse de particules prélevées en milieu industriel. Un exemple significatif est montré sur la Figure 10.

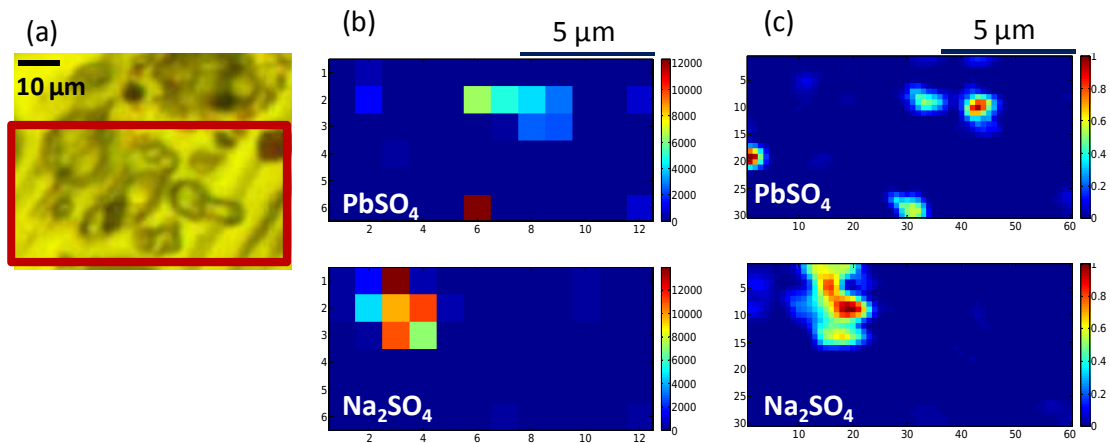


Figure 10 : Imagerie Raman ($\lambda = 633 \text{ nm}$) de particules industrielles impactées (a) image optique champ lointain (objX100) et zone analysée ($6 \mu\text{m} \times 12 \mu\text{m}$), (b) images Raman en champ lointain de la distribution de PbSO_4 et Na_2SO_4 (c) images Raman super résolution de la distribution de PbSO_4 et Na_2SO_4 obtenues par la méthode de super résolution (d'après M. Offroy, 2012)

Bien que très performante, cette méthode de traitement de données spectrales est une méthode nécessitant l'acquisition d'un grand nombre d'images sur une même zone avec des déplacements submicrométriques. Elle ne peut donc être appliquée que sur un nombre restreint de particules compte tenu des temps d'acquisition nécessaires.

1.3. Techniques utilisant un faisceau de rayons X.

Il existe dans la littérature scientifique, concernant l'analyse des particules, des applications de techniques utilisant un faisceau focalisé de rayons X. Les applications les plus connues utilisent souvent la microfluorescence X qui apporte des informations sur la répartition des éléments avec une résolution spatiale de l'ordre de $20 \mu\text{m}$ pour les appareils conventionnels et de $2 \mu\text{m}$ pour les faisceaux issus du rayonnement synchrotron. Les appareils conventionnels sont peu adaptés à l'analyse des particules individuelles. Par contre, sa

sensibilité a permis d'établir des cartographies élémentaires de feuilles de végétaux et ainsi de donner des informations concernant l'influence de particules industrielles sur des feuilles de salades (Uzu et al., 2010b). Les spectroscopies de micro-fluorescence X (micro-XRF) et le STXM/NEXAFS (Soft Transmission X-ray Microscopy/ Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure), utilisant le rayonnement synchrotron, pour l'analyse de particules sont décrites dans la littérature (Szaloki et al., 2000 ; Tsuji et al., 2012). La micro-XRF permet la quantification d'éléments chimiques avec une limite de détection de l'ordre de 10 ppm (selon les éléments). Le STXM/NEXAFS permet d'obtenir l'environnement moléculaire d'un élément chimique donné et ainsi de remonter à sa spéciation (Braun, 2005). L'imagerie associée à la spéciation donne une information précieuse sur l'hétérogénéité en composition des particules avec une résolution latérale de 25nm. Nous pouvons citer quelques travaux récents d'application de cette technique concernant en particulier la spéciation du carbone dans des particules issues de procédés de combustion (Bahadur et al., 2010 ; Braun, 2005 ; Hopkins et al., 2007; Moffet et al., 2010 ; Takahama et al., 2007), la spéciation des particules organiques prélevées dans l'atmosphère (Day et al., 2009 ; Liu et al., 2009 ; Russell et al., 2002; Schwartz et al., 2010 ; Takahama et al., 2010) et la spéciation des métaux dans des particules urbaines (Moffet et al., 2008 ; Takahama et al., 2008). L'adaptation d'une chambre environnementale au STXM/NEXAFS a permis très récemment d'étudier les propriétés d'hygroscopicité de particules individuelles (Ghorai and Tivanski, 2010). Je n'ai pas mis en œuvre ces techniques pour mes travaux sur les particules individuelles.

1.4. Techniques utilisant des faisceaux de particules chargées.

La microsonde nucléaire, utilisant un faisceau de protons accélérés, permet une analyse élémentaire localisée avec une résolution spatiale qui peut être inférieure au micron. L'analyse des rayons X émis par le microfaisceau de protons (PIXE) permet la quantification élémentaire (pour les éléments dont $Z > 23$) avec une limite de détection de ~ 10 ppm selon les éléments. Il est donc performant pour l'analyse d'éléments en traces dans des micro-objets mais nécessite des installations lourdes qui ne sont pas adaptées aux analyses en série. Cependant, le PIXE est utilisé pour la caractérisation et la quantification des éléments présents dans les particules prélevées dans l'atmosphère (Almeida et al., 2012; Angyal et al., 2011; Bernardoni et al., 2011; Johnson et al., 2008; Lucarelli et al., 2011 ; Maenhaut et al., 2011; Nava et al., 2012; Shutthanandan et al., 2002; Silva et al., 2012). Des résultats intéressants ont été obtenus sur des échantillons contenant des métaux (Figure 11), prélevés

sur le site de Noyelles-Godault dans le cadre du Programme de Recherche Concertée avec la microsonde nucléaire du CEN de Gradignan (Perdrix et al., 2003).

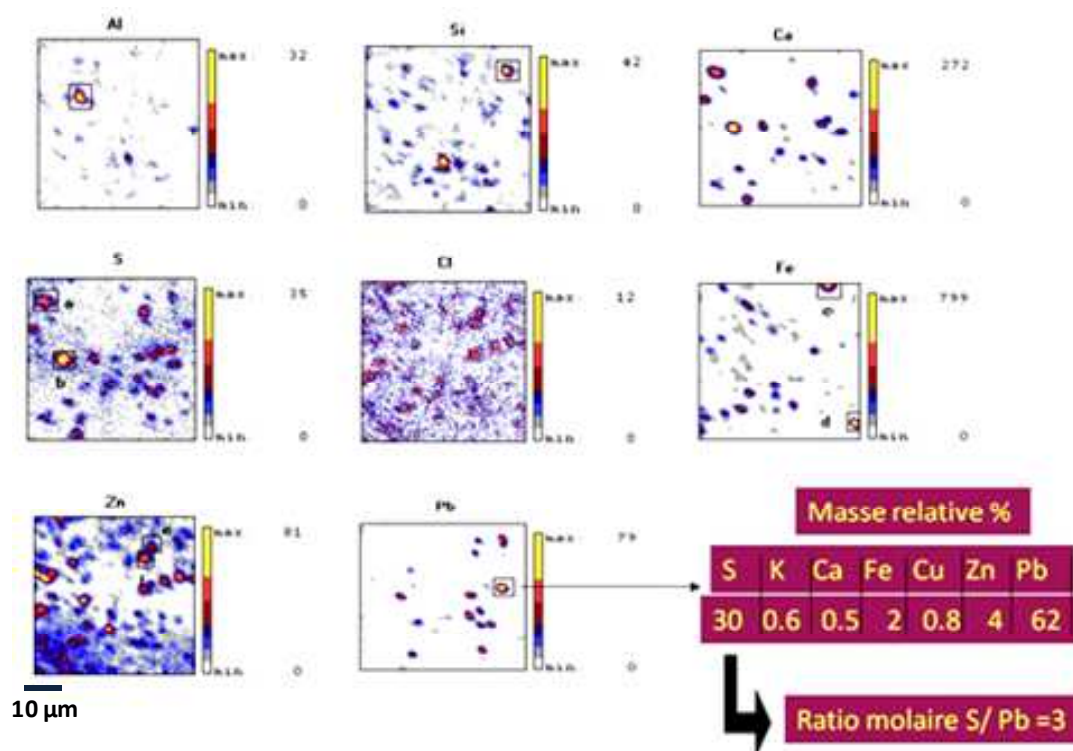


Figure 11 : Images élémentaires obtenues par micro-PIXE (64 μm X 64 μm) des fractions fines (1-2.5 μm) de particules industrielles impactées (Perdrix, et al., 2003)

La technique ToF-SIMS (Time-of-Flight Secondary Ions Mass Spectrometry) utilise la spectrométrie de masse à temps de vol pour détecter des ions et des fragments moléculaires chargés générés par l'impact d'un faisceau d'ions primaires (Ga^+ , SF_5^+ , Bi^+ , Bi_3^+ etc...) sur l'échantillon. J'ai pu évaluer les performances de cet instrument à l'occasion du travail de thèse de G. Falgayrac. Grâce à un financement de l' « European Science Foundation » (ESF) dans le cadre du programme INTROP (Interdisciplinary Tropospheric Research), il a été possible de bénéficier de l'expérience et des installations du Micro and Trace Analysis Centre (MiTAC) d'Anvers en collaboration avec le Professeur Luc Van Vaeck. G. Falgayrac a montré en 2005 que l'imagerie ToF-SIMS, dans son option « static », est performante pour l'analyse des particules tant sur les particules modèles que sur les particules prélevées dans l'atmosphère. Ceci confirme les travaux précédents réalisés au MiTAC (Adriaens et al., 2002; D'Alessandro et al., 2004; Ham et al., 2006; Van Ham et al., 2002; Van Ham et al., 2006a; Van Ham et al., 2006b). La résolution en profondeur de l'ordre du nanomètre renseigne essentiellement sur la composition chimique de surface des particules. La résolution latérale submicrométrique $\sim 0.3\mu\text{m}$ permet l'obtention d'images de surfaces des ions secondaires. La

plateforme Régionale d'Analyse de Surface, installée à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide de Lille (UMR 8181), donne la possibilité d'imageries ToF-SIMS (ToF-SIMS 5 instrument IONTOF) avec une résolution latérale nominale de 1 μ m en routine et avec une limite qui peut atteindre 0.1 μ m.

L'utilisation d'un faisceau complémentaire (Cs^+ ou O_2^+) permet d'éroder progressivement la surface des objets et d'acquérir des profils (et des images) des ions secondaires en fonction de la profondeur d'analyse. L'abrasion et l'analyse simultanée de l'échantillon, s'effectuant nanomètre par nanomètre, sont particulièrement utiles pour décrire l'hétérogénéité en profondeur d'objets de taille micrométrique.

Malheureusement, le ToF-SIMS nécessite de placer les échantillons sous vide et n'est pas adapté aux études *in situ* mais apporte des informations uniques sur la composition de l'extrême surface des particules.

1.5. Technique de Microscopie à Force Atomique

La Microscopie à Force Atomique (AFM) est une technique de microscopie à sonde locale qui permet de cartographier le relief d'une surface avec une résolution spatiale qui peut atteindre la résolution atomique. Cette technique est de plus en plus utilisée pour l'analyse des particules déposées sur un support (Arsene et al., 2011; Brucherseifer et al., 2007; Brucherseifer et al., 2005; Freedman et al., 2010; Hays et al., 2011; Lehmpuhl et al., 1999). La surface d'un matériau est le lieu d'un vrai champ de forces, la présence d'une pointe très fine en son voisinage permet de sonder ces forces. La pointe est l'élément principal d'un AFM et son rayon de courbure détermine la résolution du microscope. Son utilisation est universelle, elle peut s'adapter aux conditions *in situ* et fonctionne selon deux modes principaux : le mode contact où la pointe appuie sur la surface et le mode contact intermittent (tapping). Ainsi, suivant le mode choisi, des images topographiques, en contraste de phase ou en modulation de forces peuvent être obtenues et utilisées pour obtenir la morphologie de la particule déposée sur un support et même décrire les inhomogénéités de la structure interne de la particule. L'image topographique de particules atmosphériques collectées par impaction sur des supports, montre une particule individuelle prélevée au port de Dunkerque Figure 12a et un agrégat prélevée dans la zone urbaine de Grande-Synthe (Figure 12b) durant la campagne estivale de 2005.

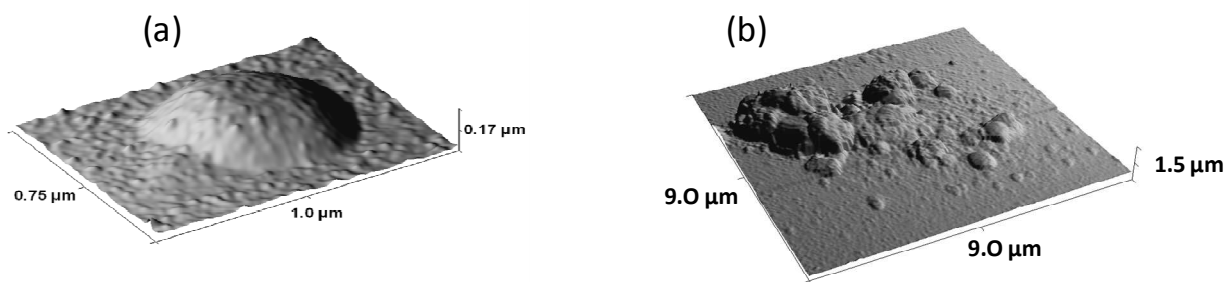


Figure 12. Images AFM de particules collectées en atmosphère urbaine dans la zone de Dunkerque durant la campagne estivale de 2005 (fraction 2.5-10 μm). (a) particule deliquescente prélevée sur le port de Dunkerque (b) agrégat de particules solides prélevée à Grande Synthe. (J. Planchon-Rimetz, J. Barbillat et S. Sobanska, travaux non publiés).

L'imagerie AFM est particulièrement appropriée à l'analyse de surfaces modèles de particules marines. Sur la surface (100) fraîchement clivée d'un cristal de NaCl (composant majeur du sel marin), l'AFM permet de visualiser les marches atomiques d'environ 0.3 nm (Figure 13).

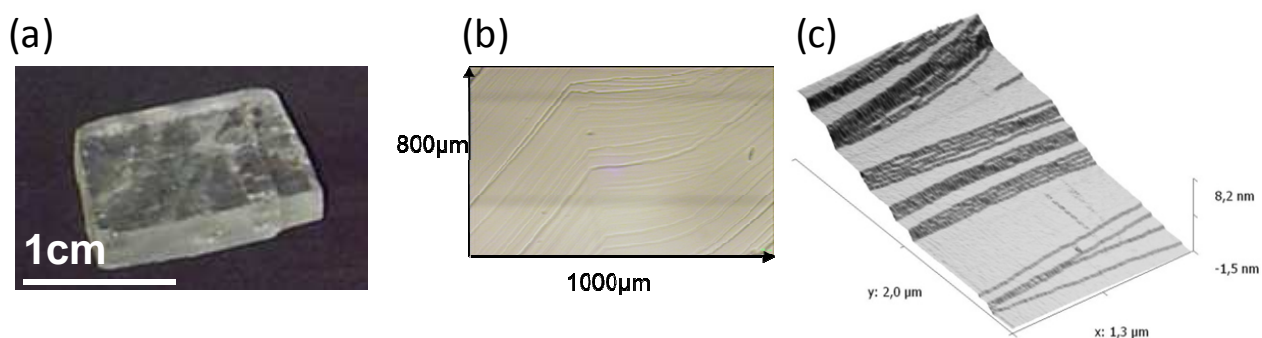


Figure 13. (a) Cristal de NaCl clivé (100). (b) image en microscopie optique (X100) de terrasses cristallines. (c) image AFM de marches atomiques (0,3-0,4 nm)

L'image topographique de la même surface de NaCl (100) recouverte par de l'acide stéarique ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$) par évaporation-condensation hétérogène sur la surface, laisse apparaître des marches atomiques recouvertes par endroits d'une fine couche d'acide gras de 2 à 3 nm d'épaisseur (Figure 14a). Les images en contraste de phase (Figure 14b) et en modulation de force (non présentée) montrent clairement la présence de deux matériaux de nature différente que l'on attribue à NaCl et à l'acide gras. On constate qu'à l'échelle nanométrique la surface de NaCl n'est pas recouverte de façon uniforme. Le recouvrement de la surface de NaCl par un acide gras est un modèle de l'interaction de particules d'origine marine avec un acide gras d'origine marine (Donaldson and Vaida, 2006; Mochida et al., 2002 ; Seidl, 2000 ; Tervahattu

et al., 2005). Cette interaction est une composante de la réactivité atmosphérique des particules marines.

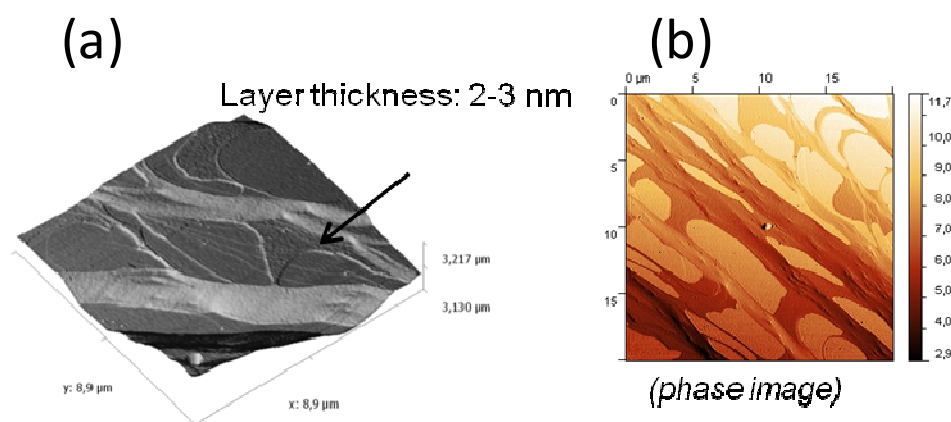


Figure 14 : Image AFM (a) topographique et (b) en contraste de phase de la surface de NaCl (100) recouverte par de l'acide stéarique (J. Barbillat et S. Sobanska , travaux en cours de publication)

2. L'APPORT DE LA COMBINAISON DES TECHNIQUES POUR L'ANALYSE DE PARTICULES.

La caractérisation morphologique, élémentaire et moléculaire des particules individuelles requiert nécessairement la combinaison des techniques de microanalyse et d'imagerie décrites précédemment. Cette méthodologie exigeante permet, outre d'acquérir des informations complémentaires, de contourner les limitations imposées par chacune des techniques de microanalyse quand elles sont utilisées seules. Ainsi, des informations morphologiques et chimiques sont obtenues avec la résolution spatiale la plus élevée possible au niveau de la structure interne de la particule individuelle, dans des conditions les plus proches des conditions du transport des particules dans l'atmosphère. Chaque technique de microanalyse apporte une contribution spécifique à la description de la structure interne des particules d'aérosol. La combinaison de toutes ces informations et leur recoupement sont un gage de la pertinence des résultats et de la validité des conclusions. Des exemples sont donnés dans la littérature (A. Worobiec, 2007; Ahn et al., 2010; Jung et al., 2010; Maskey et al., 2011; Nelson et al., 2001; Song et al., 2010; Stefaniak et al., 2009a; Stefaniak et al., 2009b; Stefaniak et al., 2006; Worobiec et al., 2010; Worobiec et al., 2007). La difficulté est d'avoir une stratégie d'ordre de priorité des techniques pour analyser dans le même échantillon, les mêmes particules sans altérer les zones analysées. Les méthodes non destructives dans les conditions *in situ* (AFM, microspectrométrie Raman) sont par principe utilisées avant les analyses nécessitant le vide et les faisceaux d'électrons et d'ions. Pour avoir une valeur

statistique, les résultats doivent concerner un grand nombre de particules. Les analyses automatisées sont privilégiées dans la mesure du possible. Pour avoir une meilleure représentativité des données analytiques acquises au niveau de la particule individuelle, des analyses globales de la matière particulaire sont également effectuées. Les particules sont prélevées par filtration ou impaction à haut débit dans des conditions de prélèvement identiques à ceux des prélèvements réalisés à bas débit et dédiés aux analyses des particules individuelles. Les masses de matière particulaire prélevées sont relativement importantes et permettent alors d'utiliser les techniques d'analyse de poudre (analyses élémentaires ICP-AES, ICP-MS, DRX, EXAFS ...) et d'obtenir des valeurs moyennes d'analyse des particules. Ces résultats peuvent être comparés à ceux obtenus par les techniques résolues spatialement et donnent une portée statistique aux résultats de particules individuelles. Enfin, la stratégie de prélèvement des particules (lieux, dates, conditions météorologiques) est très importante pour l'étude de la chimie atmosphérique. Nos prélèvements de particules atmosphériques ont ainsi été menés, lors de campagnes, en concertation avec des collègues d'autres disciplines.

3. QUELS SUPPORTS POUR LA MICROANALYSE DE PARTICULES INDIVIDUELLES ?

La mise en œuvre des différentes techniques de microanalyse de particules nécessite un prélèvement *off line* des particules en suspension dans l'air ou dans une cellule de laboratoire sur des supports adaptés à l'analyse. Afin d'obtenir une ségrégation en taille aérodynamique des particules, le prélèvement par impaction en cascade est le plus approprié. Pour optimiser l'analyse des particules, celles-ci doivent être collectées sur des supports adaptés et pendant un temps de collecte favorisant leur dispersion et non leur agglomération. Les différents tests d'optimisation ont permis de montrer qu'un temps d'échantillonnage d'une demi-heure était suffisant pour un prélèvement à 10L/min avec une concentration de particules PM₁₀ moyenne de 20 µg/m³.

Le type de support utilisé pour l'analyse des particules individuelles doit, d'une part être compatible avec les techniques utilisées et, d'autre part, être inerte chimiquement lors du contact avec les particules impactées. La nature hydrophobe ou hydrophile des supports conditionne la morphologie des particules impactées. Lors du choc de l'impaction, la particule se déforme puis revient à une position d'équilibre qui dépend des forces d'interaction avec la surface du support. La nature hydrophobe ou hydrophile relative de la particule est également un paramètre important qui conditionne la forme de la particule déposée sur le support. Elle peut être fort différente de sa forme en suspension dans un gaz. L'évaluation des supports

adaptés à l'analyse MEB-EDX est relativement bien documentée (Choël et al., 2005; Maskey et al., 2010 ; Szalóki et al., 2001). Seules quelques études relatent l'optimisation des supports pour l'analyse des particules par microspectrométrie Raman (Batonneau et al., 2004; Batonneau et al., 2006; Godoi et al., 2006 ; Nelson et al., 2001). Pour l'analyse MEB-EDX le support doit être plan, suffisamment conducteur et chimiquement homogène. Les travaux antérieurs ont montré que les grilles de cuivre recouvertes d'un film carbone/Formvar dites « grilles MET » satisfont les critères nécessaires pour une microanalyse élémentaire des particules avec un minimum d'artéfacts dus au support.

Le support approprié pour l'analyse par microspectrométrie Raman doit être plan, pour éviter une mauvaise focalisation du faisceau, chimiquement inerte, homogène en composition et résistant au faisceau Laser. Il ne doit ni se détruire ni se déformer sous l'action du faisceau Laser. Le support doit également permettre une reconnaissance aisée des particules en imagerie optique. Enfin, dans la mesure du possible, le spectre Raman obtenu lors de l'analyse du support doit être reproductible d'un point d'analyse à un autre et ne pas masquer l'information Raman provenant de l'analyse des particules. Les études antérieures ont montré que les « grilles MET » et les lames de silice amorphe pure satisfont aux critères d'analyse des particules par microspectrométrie Raman (Batonneau et al., 2004; Batonneau et al., 2006; Godoi et al., 2006; Nelson et al., 2001). Pour l'analyse de particules par AFM les supports doivent être parfaitement plans et non rugueux en raison de la faible amplitude axiale autorisée pour le déplacement de la pointe AFM ($< 5 \mu\text{m}$). Des lames de mica fraîchement clivées sont les supports idéaux utilisées dans la plupart des études d'imagerie AFM. Toutefois, les lames de silice ou de silicium ne semblent pas limiter l'analyse des particules par cette technique (Freedman et al., 2010; Ramirez-Aguilar et al., 1999).

L'analyse des particules par imagerie ToF-SIMS requiert l'utilisation d'un support de faible rugosité, homogène en composition et surtout conducteur. Van Ham et al. (Van Ham et al., 2002) préconisent l'utilisation de lames de silicium comme supports d'impaction pour l'analyse de particules individuelles. Cependant, des analyses préliminaires de particules impactées sur des lames de silice ou de verre, n'ont pas montré de limitations majeures à l'utilisation de ces supports.

Les grilles MET possèdent l'avantage de pouvoir être utilisées en MEB-EDX, MET-EDX et microspectrométrie Raman. Les lames de silice ou de verre peuvent être utilisées pour les analyses par AFM, ToF-SIMS, microspectrométrie Raman et, dans la mesure où l'on exclue l'analyse du silicium, par MEB-EDX. Ces supports ont été optimisés *a priori* pour une analyse ponctuelle des échantillons, nous avons évalué l'influence des signaux des supports

sur le traitement des données spectrales obtenues par l'analyse en imagerie Raman. Ces travaux ont fait l'objet d'un master 2 (N. Naud, 2006). En effet, l'analyse par imagerie Raman des particules déposées sur un substrat implique le balayage d'une zone de l'échantillon et donc l'analyse du substrat lui-même. De plus, la taille des particules (parfois inférieure au diamètre du faisceau Laser), leur morphologie ou l'épaisseur des particules analysées, conduisent également à la détection d'un signal provenant du support. La matrice de spectres (D) obtenue contient à la fois les signaux Raman provenant des particules et ceux du support. Ces derniers se présentent souvent sous la forme d'un signal de « fond de luminescence » qu'il est possible d'extraire par la procédure SIMPLISMAX, comme l'ont montré les travaux réalisés au laboratoire. La nature du support utilisé lors de la collection des particules, est un facteur important de la réussite de l'étude des particules individuelles, surtout si on veut combiner les analyses d'un même échantillon de particules. Le support universel, adapté à toutes les techniques de micro analyse, est encore à inventer. Mais avec quelques compromis, il est possible d'effectuer des analyses complémentaires, fiables, de particules individuelles en respectant un protocole expérimental qui tient compte des spécificités des techniques et après une stratégie de reconnaissance et de relocalisation des particules. Le schéma présenté en Figure 15 résume le protocole expérimental systématiquement utilisé dans nos études.

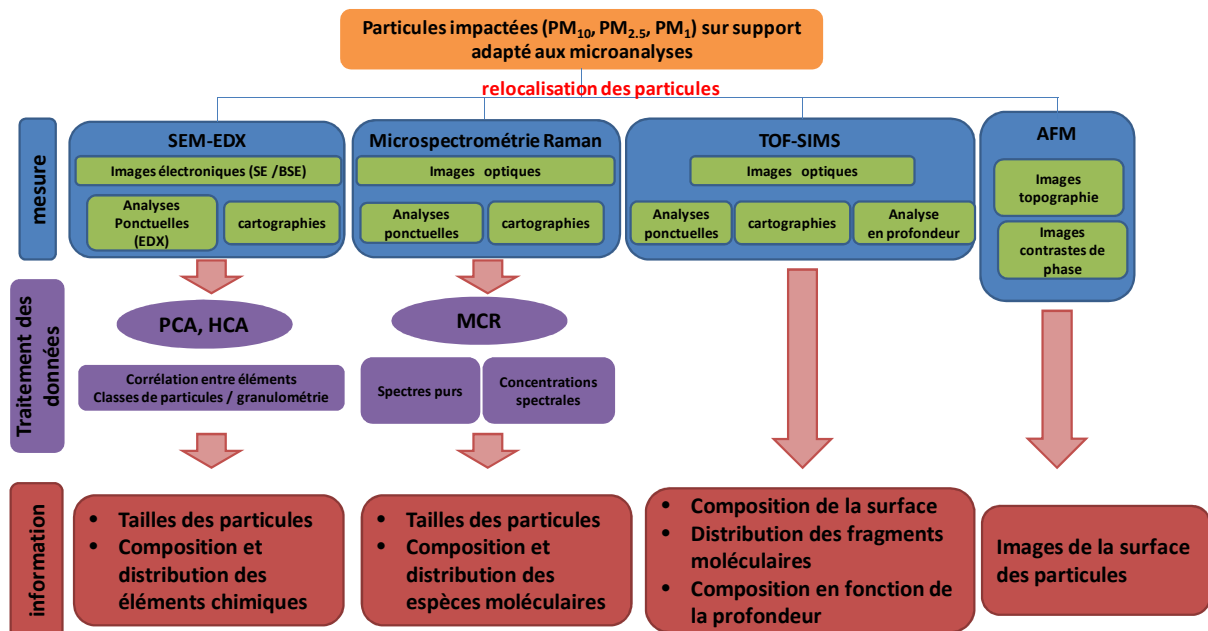


Figure 15 : Schéma représentant la stratégie utilisée pour l'analyse des particules modèles et des particules individuelles prélevées sur site.

Partie 2

Physicochimie de particules individuelles prélevées sur sites

Bien qu'ils soient constitués d'objets microniques et submicroniques, les aérosols atmosphériques jouent un rôle important dans le fonctionnement du système terrestre. Environ trois milliards de tonnes de particules sont injectées ou sont formées dans l'atmosphère chaque année par des processus naturels (érosion des sols, éruptions volcaniques, embruns marins ...) et par les activités humaines (industrie, transport, chauffage,...). Les particules sont transportées sur des distances d'autant plus longues que leur taille est plus fine. Le temps de séjour moyen d'une particule d'aérosol dans la troposphère est de quelques jours. Pendant leur parcours dans l'atmosphère, les particules subissent des transformations physico-chimiques (phénomène dit de vieillissement) qui vont avoir, localement, des conséquences sur la qualité de l'air et, à l'échelle planétaire, des conséquences directes et/ou indirectes sur le climat. Ces transformations, liées aux phénomènes atmosphériques, incluant les aérosols, peuvent avoir un impact primordial sur la vie sur Terre, en particulier sur la modification du fonctionnement des écosystèmes, sur la gestion des ressources agricoles, des ressources en eaux, sur la santé humaine etc. Si les impacts sanitaires induits par les particules d'aérosols, notamment les plus fines, commencent à être relativement bien identifiés, leurs effets sur le climat suscitent encore des interrogations. En effet, malgré les nombreux travaux existants, des incertitudes scientifiques demeurent en ce qui concerne le rôle des particules d'aérosols sur le bilan radiatif à l'échelle globale et/ou régionale, leur influence sur la formation des nuages et des précipitations et leur impact sur l'abondance des composés-traces présents dans la troposphère par le biais de réactions hétérogènes.

L'étude des phénomènes atmosphériques est le domaine d'une recherche pluridisciplinaire qui implique notamment les sciences de l'univers, les sciences de la vie, l'écologie, la météorologie, la climatologie, la physique, la chimie, la médecine, l'économie et la sociologie. La recherche en chimie atmosphérique, principalement dévolue à l'étude des changements environnementaux, est majoritairement intégrée dans des programmes internationaux (AMMA, ACE-Asia, IGAC Projects...), Européens (EMEP, ESCOMPTE, POVA, CHARMEX,...), nationaux (programmes INSU : LEFE, EC2CO...) et régionaux. Ma contribution à l'étude de la physico chimie des particules d'aérosols a été tributaire de programmes internationaux (« Global change and sustainable development », « INTROP », PHC Star, programme NRF-CNRS), nationaux (EC2CO-CITRIX, ADEME), mais également des programmes régionaux (**P**rogramme de **R**echerche **C**oncertée et **I**nstitut de **R**echerche en **E**Nvironnement **I**ndustriel) dont les financements ont soutenu mes recherches menées au LASIR.

Dès la thèse, j'ai travaillé sur les émissions et la dispersion de poussières d'une fonderie de plomb et de zinc située à Noyelles-Godault (région Nord Pas de Calais) dans le cadre du PRC. Au cours de mon stage post doctoral, mes recherches se sont étendues à l'étude de particules désertiques prélevées dans le désert du Negev (Israël) dans le cadre du programme européen « Global, change and sustainable development » dévolu à l'étude des sources, des caractéristiques physico-chimiques et du forçage climatique des aérosols atmosphériques. J'ai été un des acteurs du programme régional de l'Institut de Recherche en ENvironnement Industriel concernant la chimie des aérosols de la région de Dunkerque, tout en participant à des programmes nationaux (EC₂CO-CITRIX, ADEME) et en m'intéressant aux retombées de poussières émises par une usine de retraitement de batteries au plomb. J'ai également participé aux programmes internationaux (PHC STAR et projet NRF-CNRS) dans le cadre de projets relatifs à l'étude de la transformation de poussières provenant du nord de la Chine et de la Mongolie, au cours de leur transport dans des zones urbanisées (Asie).

La collecte des échantillons de particules atmosphériques a toujours été effectuée au niveau du sol par une stratégie de prélèvements concertée avec les autres participants des programmes de recherche. Les lieux, dates et durées de prélèvements ont été choisis en fonction de l'environnement géographique et des conditions météorologiques adéquates. J'ai bénéficié du concours du Département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai, qui est spécialisé dans les techniques de prélèvements et d'analyses de polluants atmosphériques, en collaboration avec le réseau de surveillance de la qualité de l'air de la région Nord Pas de Calais. Mes travaux ont essentiellement concerné le vieillissement des particules minérales et métalliques d'origine anthropique. Les processus de chimie et de transport des particules dans l'atmosphère sont intimement couplés. En effet, la physicochimie des particules, impliquant la redistribution spatio-temporelle des espèces chimiques (gaz et particules) dans l'atmosphère, est essentielle pour évaluer les impacts des activités humaines sur la qualité de l'air et sur le climat. Les réseaux de mesure de la qualité de l'air, en particulier le réseau Atmo Nord Pas de Calais, fournissent des mesures quantitatives *on line* des polluants atmosphériques (NO_x, SO₂, COV, O₃, PM₁₀, PM_{2.5}) au cours du temps et sont connectés aux systèmes d'alerte lors des pics de pollution. L'accroissement des connaissances sur les processus chimiques impliquant les particules d'aérosols est une contribution importante à la mise en œuvre de modèles de chimie-transport et à l'évaluation de la qualité de l'air.

Notre approche pour l'étude des processus de chimie hétérogène atmosphérique est centrée sur l'analyse au niveau des particules individuelles et de la caractérisation de leurs structures

chimiques, plutôt que sur une analyse chimique globale de la matière particulaire. La structure interne de la particule d'aérosol témoigne des processus d'agrégation, de condensation et de réactions chimiques qui s'opèrent dans les masses d'air entre le moment où les particules minérales sont émises et leur collecte sur un site donné. Cette approche originale peut permettre de répondre à des interrogations concernant le transport intercontinental des polluants (gaz et particules), leur impact sur la composition de l'atmosphère et la qualité de l'air à l'échelle locale et/ou régionale.

1. PHYSICO-CHIMIE DE PARTICULES D'AEROSOLS METALLIQUES D'ORIGINE INDUSTRIELLE

Une partie de mes travaux est focalisée sur la physico-chimie des particules d'origine industrielle et en particulier sur les particules contenant des métaux. Les objectifs visent à mieux comprendre leur réactivité physico-chimique lors de leur transport dans l'atmosphère afin d'évaluer leurs impacts sur les écosystèmes et la santé humaine.

Les travaux que j'ai réalisés concernent 3 sites industriels localisés à Noyelles-Godault (Pas de Calais), Toulouse (Midi-Pyrénées) et Dunkerque (Nord) (Figure 1). Les 3 sites industriels émettent (ou ont émis) des poussières contenant des métaux, notamment du Pb et du Fe, et ils représentent un risque pour l'environnement et les populations locales. Pour les sites de Noyelles-Godault et de Toulouse, les études ont été réalisées à proximité d'usines de première et de seconde fusion du plomb et elles s'intéressent au devenir des particules dans l'atmosphère ainsi qu'à leur impact sur les écosystèmes. L'impact d'une zone industrielle sur la qualité de l'air a fait l'objet d'une étude sur la zone de Dunkerque.



Figure 1 : Localisation des sites industriels et des campagnes de prélèvement réalisées au cours de nos travaux.

1.1. Caractérisation des particules du site de Noyelles-Godault.

Implantée depuis 1863 à Noyelles-Godault (51°25'15'' ; 2°59'41'') en région Nord Pas de Calais, une fonderie de métaux non-ferreux (plomb, zinc et cadmium principalement), exploitée par la société MetalEurop (Figure 2-a), a émis, jusqu'à sa fermeture en 2003, des quantités importantes de poussières dans l'atmosphère. Depuis 1975, après la pose de filtres dans les cheminées, et jusqu'en 2003, environ 117 tonnes de poussières (rapport DRIRE, 1997), dont 11 T de plomb et 1 T de zinc étaient rejetées annuellement dans l'atmosphère. Le procédé de traitement pyrométallurgique du minerai a produit 4 millions de tonnes de résidus secondaires : des scories stockées sans tri sur un terril situé à proximité de l'usine (Figure 2-b). Pendant son siècle de fonctionnement, l'usine a pollué environ 45 km² de sols situés dans son voisinage avec des teneurs moyennes mesurées variant de 200 ppm à 1000 ppm de Pb par m² de sols de surface. Ces teneurs peuvent atteindre jusqu'à 4000 ppm de plomb dans certains jardins situés proches de l'usine (Bourennane et al., 2010; Sterckeman et al., 2000; Sterckeman et al., 2002).

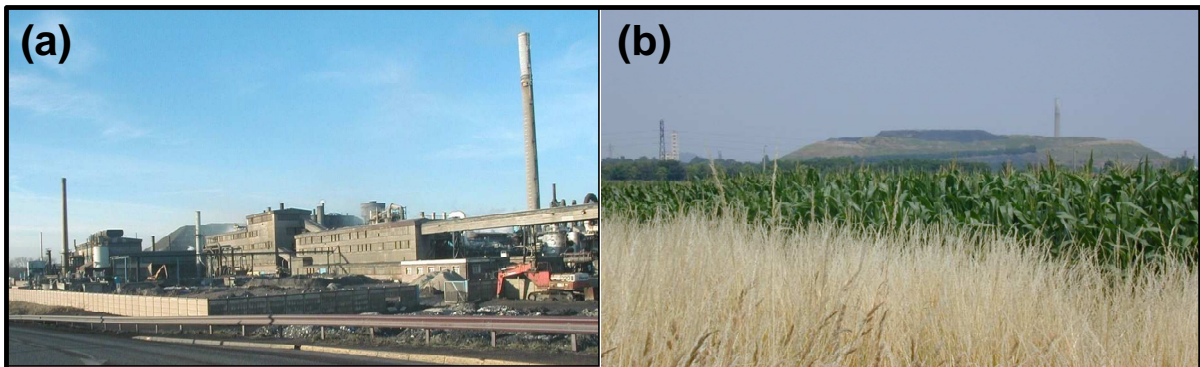


Figure 2 : (a) Photo de l'Usine de MétalEurop présentant le site et les cheminées principales (b) photo du crassier de scories prise d'un des sites de prélèvement.

De 1996 à 2003, j'ai participé au programme de recherches concertées (PRC) initié par la région Nord Pas de Calais qui visait à établir les relations existant entre la qualité de l'environnement et les activités humaines dans le bassin minier du Nord – Pas de Calais notamment autour du site de MetalEurop. La caractérisation des rejets dans l'atmosphère a été effectuée sur des échantillons prélevés sur le site industriel : dans les cheminées, sur les aires de stockage des minerais, sur le crassier et sur des sites situés en zones urbaines lors de campagnes de terrain réalisées à diverses périodes et pour diverses localisations (Figure 3).

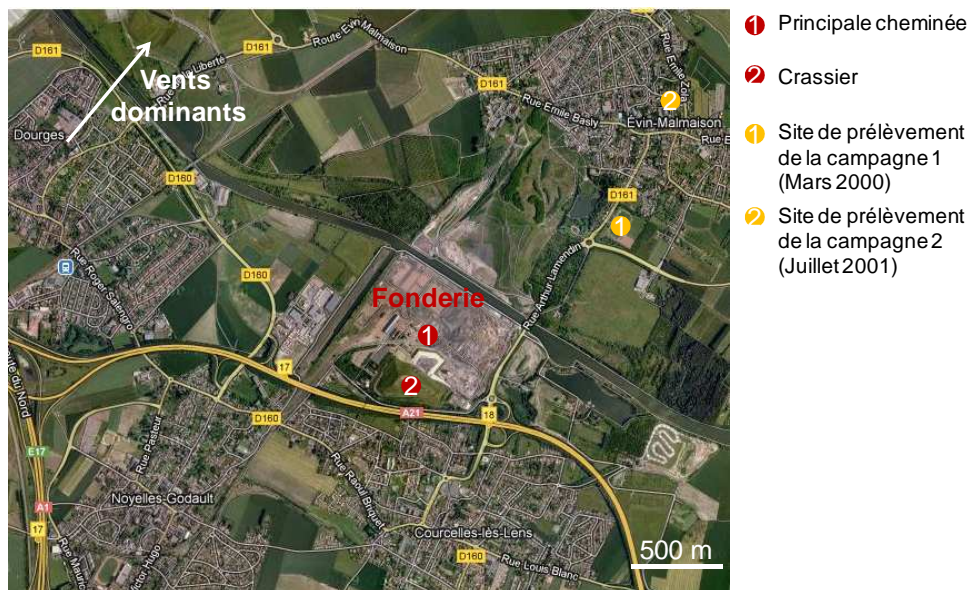


Figure 3 : Localisation du site industriel et des sites de prélèvements des particules pour les campagnes 2000-2001.

- **Caractérisation des particules prélevées sur le site industriel :**

Les résultats des analyses granulométriques indiquent que les particules sont de taille micronique ($\sim 60\%$ en masse $< 10 \mu\text{m}$) pour les émissions issues des cheminées. Les analyses élémentaires et moléculaires, par la microspectrométrie Raman combinée à l'analyse par microsonde électronique, des poussières issues des procédés pyrométallurgiques et prélevées dans les cheminées après le système de filtration, montrent que les particules contiennent de fortes proportions de plomb, zinc, cadmium et fer sous la forme de particules de PbS , PbSO_4 , $\text{PbSO}_4\cdot\text{PbO}$, Pb , $\alpha\text{-PbO}$, $\beta\text{-PbO}$, ZnS , FeS_2 , FeO , Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, FeCO_3 , $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 et CdS (Sobanska et al., 1999).

Les résultats des études de la remise en suspension et impaction (pour sélectionner les PM_{10}) des poussières provenant du terril, des stockages de minerais et de sols contaminés montrent un enrichissement en Pb, Zn et Cd allant jusqu'à un facteur 2 pour les particules fines (PM_{10}) par rapport aux poussières des émissions primaires. La caractérisation moléculaire de ces particules fines montre la présence de PbCO_3 , $\text{Pb}(\text{OH})_2\cdot 2\text{PbCO}_3$, $\text{PbSO}_4\cdot\text{PbO}$ et ZnS dans les particules issues du terril et $\text{Pb}_4(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, ZnFe_2O_4 et des espèces de Pb(II) et Zn(II) adsorbées sur des oxydes de fer ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou $\alpha\text{-FeOOH}$) ainsi qu'en association avec des argiles dans les particules provenant des envolés de sols contaminés (Batonneau et al., 2004). En revanche, les teneurs en métaux dans les ré-envols de PM_{10} issus des aires de stockage des déchets et des minerais, sont analogues à celles des déchets et des minerais eux-mêmes. Les spéciations du Pb, Zn et Cd des particules de minerais sont essentiellement sous forme de sulfure et de

sulfates métalliques. Il est à noter que l'analyse de la surface des particules par XPS montre un enrichissement en éléments métalliques mineurs (Cd, Hg et C) à la surface des particules fines (PM₁₀) issues des procédés industriels (Batonneau et al., 2004).

- **Caractérisation des particules prélevées sur le site urbain :**

Des prélèvements de particules ont été effectués en zone urbaine sous les vents dominants (ou non) entre 1 et 3 km en aval du site industriel (Figure 3). La technique de l'impaction en cascade (Figure 4) a permis de collecter des particules dans les fractions granulométriques de 1-2,5 µm et de 2,5-10 µm (en diamètre aérodynamique).

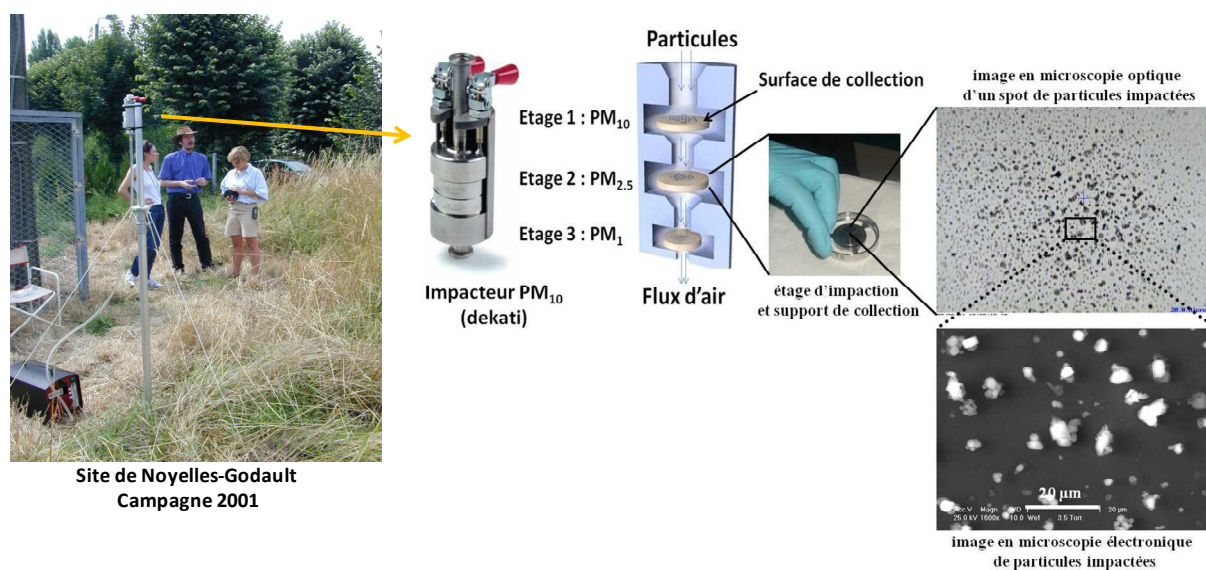


Figure 4 : Dispositif de prélèvement de PM₁₀ mis en place lors des campagnes 2000-2001 et méthodologie employée pour la collecte et l'analyse des particules individuelles

Les résultats obtenus par les techniques de microanalyse montrent que, lorsque la zone n'est pas sous le vent des cheminées de l'usine, de la pyromorphite (Pb₁₀(PO₄)₆(OH)₂) et de la franklinite (Zn_xFe_{3-x}O₄) en mélange avec de la matière particulaire atmosphérique minérale d'origine naturelle (CaSO₄·2H₂O, CaCO₃, alumino-silicates et Fe₂O₃) sont identifiées dans les particules atmosphériques (Batonneau et al., 2006; Choel et al., 2006). Ces faibles proportions de particules contenant des métaux (Pb et Zn) proviennent vraisemblablement d'envolées de sols contaminés. En revanche, lorsque la zone urbaine est sous le vent des cheminées de l'usine, des particules de PbSO₄, PbSO₄·PbO, PbCO₃, Pb(OH)₂·2PbCO₃, PbSO₄·4PbO, ZnO et ZnS sont identifiées avec d'autres particules d'origine anthropique (C coke, S₈) en mélange externes ou internes avec des particules d'aérosol d'origine naturelle (NaCl, CaCO₃, CaSO₄·2H₂O, CaMg(CO₃)₂, SiO₂, feldspath, minéraux argileux, TiO₂, Fe₂O₃), ou des particules d'aérosols secondaires (NaNO₃, Ca(NO₃)₂, (NH₄)₂SO₄) (Choel et al., 2006;

Sobanska et al., 2006). Il est à signaler que dans le cas de masses d'air d'origine marine, des particules contenant NaCl sont détectées en abondance. La plupart des mélanges internes contenant des métaux résultent probablement d'une coagulation entre des particules produites sur le site et les particules d'aérosols présentes dans les masses d'air lors de leur transport dans l'atmosphère. Entre l'émission (site industriel) et la collecte (site urbain) distante de 1 à 3 km, aucun processus de chimie atmosphérique entre particules n'a été détecté. La Figure 5 présente les spectres Raman extraits par la procédure MCR ainsi que les images moléculaires d'une particule micrométrique contenant des sulfates de plomb (prélevée dans la fraction 10-2,5 μm) en mélange interne avec $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, particule d'aérosol secondaire préexistante dans l'atmosphère.

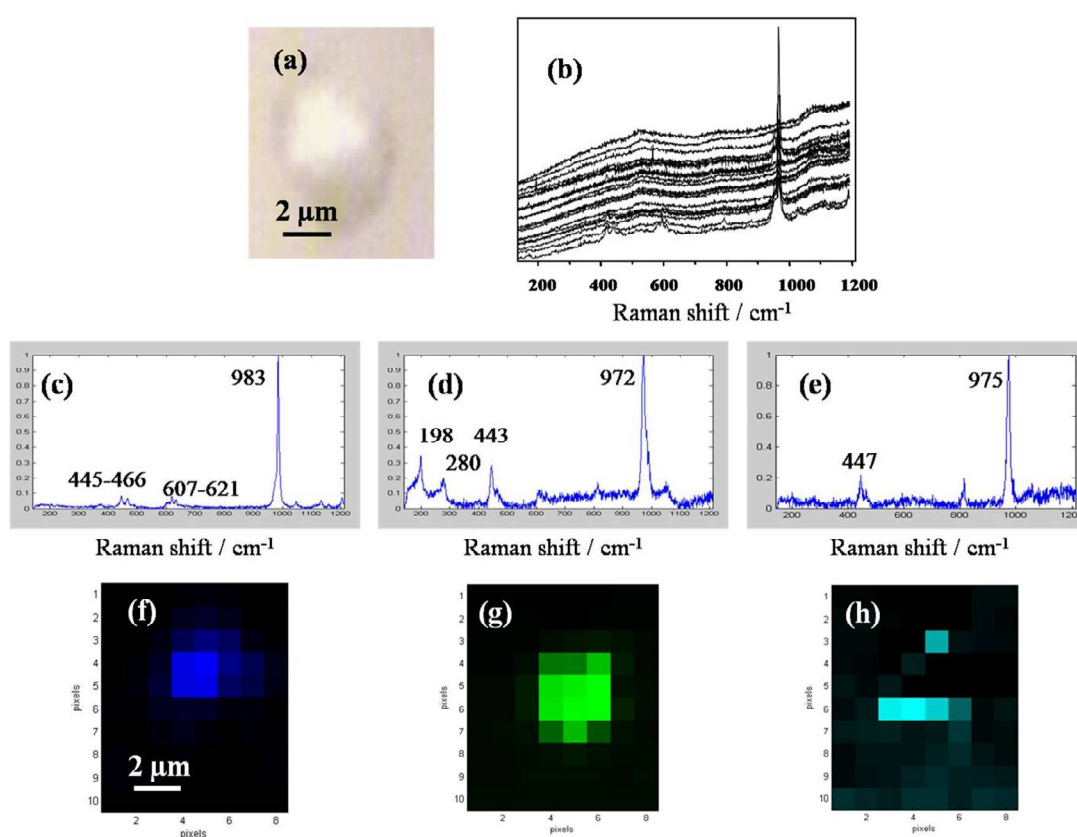


Figure 5 : Images (a) optique et (b) Raman (9x10 spectres) d'une particule en mélange interne collectée sous les vents de l'usine dans la fraction 10-2.5 μm lors de la campagne 2001. Spectres extraits par la procédure MCR de (c) PbSO_4 , (d) PbO.PbSO_4 , (e) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ après traitement de l'image. Image moléculaires reconstruites de (f) PbSO_4 , (g) PbO.PbSO_4 , (h) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. ($\lambda = 633 \text{ nm}$) (Sobanska et al., 2006)

Des agrégats de composition chimique plus complexe ont été identifiés dans la même fraction comme le montre par exemple la Figure 6.

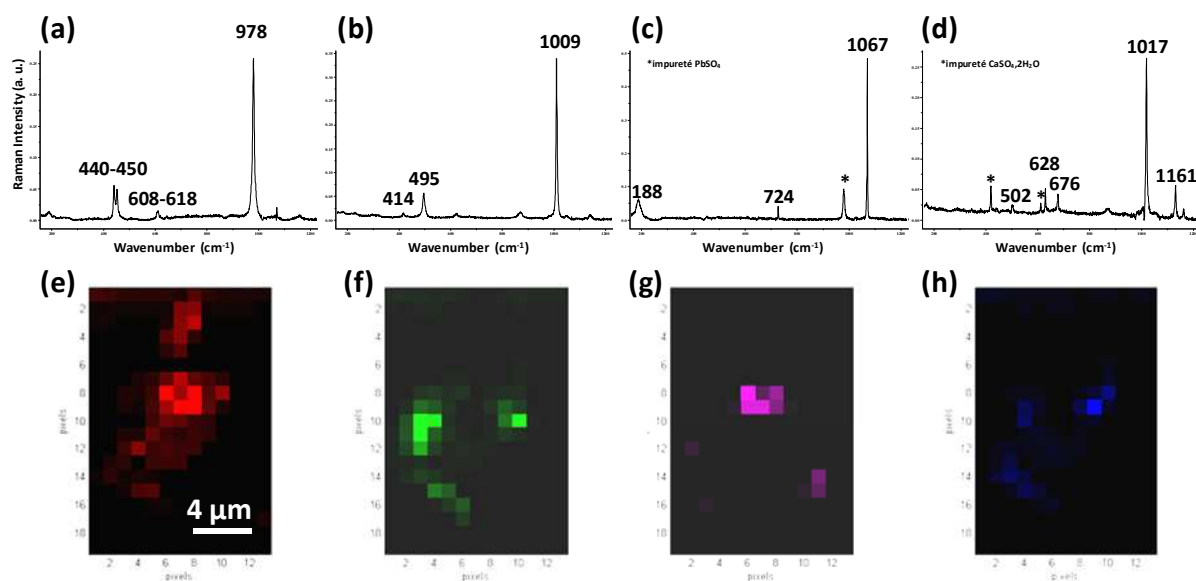


Figure 6 : Spectres extraits par la procédure MCR de (a) $PbSO_4$, (b) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, (c) $NaNO_3$ solide, (d) $CaSO_4$ et image moléculaires de (e) $PbSO_4$, (f) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, (g) $NaNO_3$ solide, (h) $CaSO_4$, d'un agrégat de particules collectées sous les vents de l'usine dans la fraction 10-2.5 μm lors de la campagne 2001 ($\lambda = 633$ nm) (Batonneau et al., 2006).

Dans la fraction 1-2,5 μm la microscopie électronique à transmission couplée à l'analyse X a permis de mettre en évidence des espèces métalliques avec une résolution spatiale submicronique. Les espèces métalliques sont en probable mélange avec des espèces du type $(NH_4)_2SO_4$, $NaNO_3$ ou NH_4NO_3 , (Figures 7A, 7B et 7C). Le détecteur EDX utilisé ne permet pas l'analyse des éléments légers tels que N ou C. De plus, $(NH_4)_2SO_4$, $NaNO_3$ et NH_4NO_3 sont des espèces instables sous le faisceau d'électrons et se dégradent au cours de l'analyse. Il apparaît alors un halo traduisant indirectement la présence de ces espèces (Posfai et al., 1998). L'ensemble des résultats, utilisant les techniques de caractérisation à l'échelle des particules, met en évidence la coagulation rapide des particules de pollution contenant du plomb avec la matière particulaire atmosphérique dans un rayon inférieur à 3 km de la source d'émission des particules industrielles et ce, dans toutes les fractions granulométriques collectées. Ce phénomène de coagulation n'est pas sans conséquence sur la chimie des particules lorsqu'elles sont transportées à plus longue distance ainsi que sur leur impact environnemental et sanitaire.

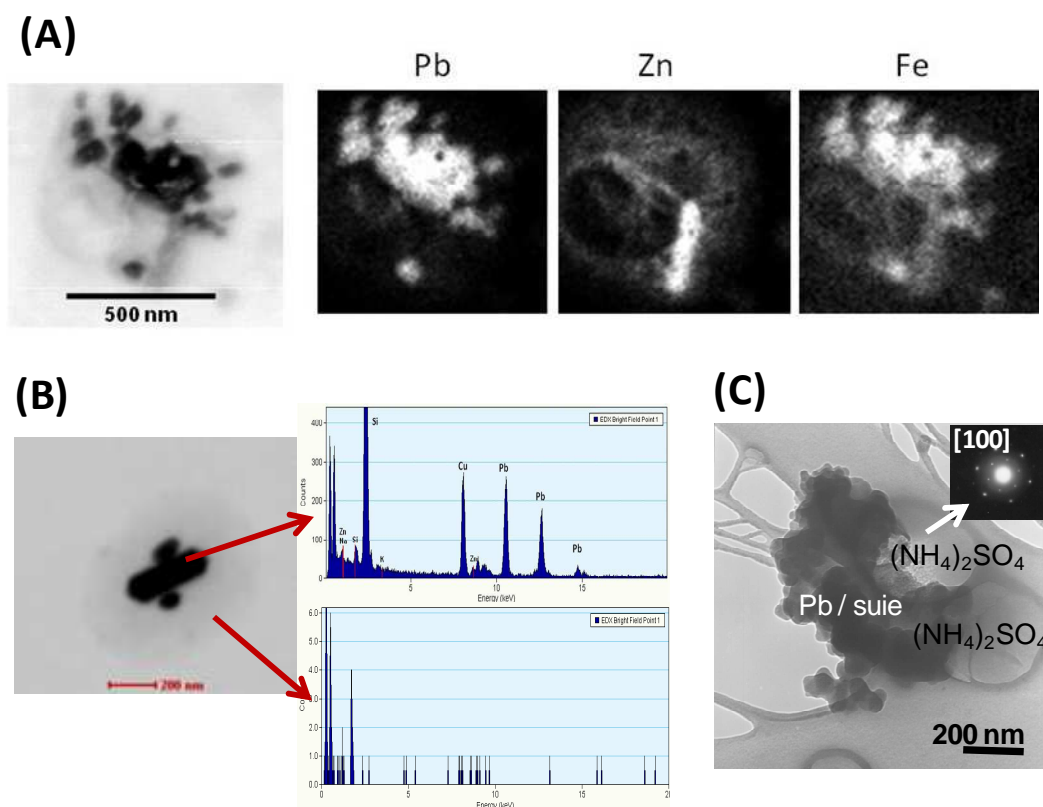


Figure 7 : Exemples d'analyse par MET-EDX de particules collectées sous les vents de l'usine lors de la campagne 2001 dans la fraction 2,5-1 μ m (A) – Images électroniques et élémentaires d'une particule submicronique contenant Pb, Zn et Fe en mélange interne avec $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (halo clair sur l'image électronique en champ clair) (B) – Image électronique et spectres EDX d'une particule submicronique géométrique composée de Pb et Zn en mélange interne avec NH_4NO_3 (halo clair sur l'image en champ clair – le spectre EDX ne présente pas de signal). (C) – Image électronique et cliché de diffraction X en aire sélectionnée d'une particule micronique contenant Pb et C (identifié comme une suie d'après sa morphologie) et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (identifié grâce à la SAED – axe de zone [100])

1.2. Microchimie hétérogène de scories polymétalliques des fonderies de Plomb et de Zinc.

Ce travail est consacré à l'étude au niveau microscopique des processus de la dégradation des scories issues des fonderies de plomb et de zinc du site de Noyelles-Godault. Environ 4 millions de tonnes de scories et de déchets ont été stockés sur un terrier situé au voisinage de l'ancienne usine aujourd'hui démantelée. Ce crassier, encore présent sur le site aujourd'hui, occupe une superficie d'environ 9 hectares et culmine à environ 70 mètres. Représentant un volume de 1 800 000 m³, il est soumis aux intempéries et au ruissellement des eaux de surface. Les scories métallurgiques du crassier ont été, par le passé, intégrées à

des sols ou des sédiments de cours d'eau, ou bien confinées dans des bétons et bitumes. La dégradation de ces scories (inertées ou non) conduit souvent à une pollution des eaux de surface et, en particulier, à la présence d'importantes quantités d'ions sulfate qui sont généralement associées à des concentrations significatives en métaux (plomb, zinc, arsenic, ...) (Bril et al., 2008; Ettler et al., 2005; Ettler et al., 2009; Seignez et al., 2006; Seignez et al., 2007).

Les résultats présentés sont une partie de ceux de la Thèse de D. Deneele soutenue à l'Université de Lille 1 le 20 décembre 2002. Le travail a été réalisé en collaboration entre le département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai, le Laboratoire « Géosystème » de l'Université de Lille 1 et le LASIR, ceci dans le cadre du PRC. Le travail a plus particulièrement concerné l'étude des processus de dégradation de ces déchets industriels.

Les scories étudiées sont les déchets ultimes de la production par des procédés pyrométallurgiques des fonderies de zinc et de plomb de Noyelles Godault. Le laitier, formé principalement du résidu de coke, de la gangue des minerais et des fondants, est un matériau composé d'oxydes de métaux sous forme libre ou liés à des composés silicatés (Deneele, 2002). La composition du laitier dépend fortement des minerais traités et de la composition des fondants. Le laitier s'écoule à une température de 1250°C puis est refroidi par grenailage à eau sous pression, pour former des scories. Les scories de fonderie de plomb et de zinc sont des matériaux granulaires de tailles millimétriques (0,5 à 4 mm), de masse volumique élevée et constitués à 95 % en masse de matrice vitreuse contenant des métaux (essentiellement Pb et Zn) représentant une source potentielle de pollution. Les compositions en éléments des scories sont variables en fonction des procédés et de la composition du laitier, toutefois une composition moyenne typique est donnée dans le tableau 1.

éléments	Zn	Pb	Fe	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	S
% en masse	8	3	25	20	25	5	1

Tableau 1 : Composition chimique moyenne en éléments (% massique) majeurs des scories issues du procédé pyrométallurgique de première fusion du plomb.

Les résultats des études des scories non altérées montrent que 90 % du zinc est inclus dans la phase amorphe alumino-silicatée et qu'une faible proportion est dans la phase spinelle de ferrite de zinc ou de sulfures mixtes de fer et de zinc. Par contre, le plomb est piégé dans la matrice vitreuse sous forme de billes de plomb métal ou d'assemblage polymétallique. La matrice vitreuse est essentiellement composée (~70 % masse) de Fe, Si et Ca. Des phases

cristallisées (~ 20 % masse) ont été identifiées comme étant des inclusions d'oxydes de fer de type (FeO) ou ((Zn,Fe)O) ainsi que des spinelles (essentiellement $MgCr_2O_4$, $ZnFe_3O_4$ et Fe_3O_4). Elles contiennent également (~ 10 % masse) des sulfures métalliques ($Fe_{1-x}S$, $FeCuS_2$, ...), ainsi que des micro ou nano billes de plomb métallique (~2-3 masse %). Les scories contiennent d'autres métaux ou métalloïdes (Cd, Cu, Sb, Sn, As) inclus dans la matrice, sous forme d'assemblage polymétalliques, avec les billes de plomb ou dans les sulfures de fer formant des assemblages hétérogènes et complexes.

Des études de lixiviation de scories issues du procédé de première fusion du plomb, réalisées en laboratoire dans des conditions représentatives des conditions environnementales, ont montré l'importance du pH dans le contrôle de la libération d'espèces de plomb et de zinc en solution. Un pH acide ou fortement basique provoque une solubilisation notable des phases contenant Pb et Zn (Piatak and Seal, 2010; Piatak and Seal, 2012; Piatak et al., 2004). Ma contribution principale à cette problématique concerne l'étude de la microchimie des inclusions des phases riches en métaux (Pb et Zn) dans la matrice vitreuse lors de leur dégradation par micro imagerie Raman. Les scories fraîchement issues des processus industriels contiennent des inclusions de sulfures et d'oxydes métalliques $Fe_{1-x}S$ (pyrrhotite), FeS_2 (pyrite et marcasite), $CuFeS_2$ (chalcopryrite), des polysulfures de fer (FeS_n), des sulfures polymétalliques ((Fe,Zn,Cu)S), du ZnS (sphalérite) ainsi que des oxydes de fer FeO, Fe_3O_4 , et des chromites $ZnCr_2O_4$, $MgCr_2O_4$, $Mg(Cr_xAl_{2-x})O_4$.

L'imagerie Raman a permis de localiser ces phases comme des inclusions de taille micrométrique généralement très hétérogènes, dans la matrice vitreuse.

Les imageries élémentaires et moléculaires des scories prélevées sur le crassier et exposées environ 10 ans aux intempéries mettent en évidence des altérations notables : (i) la formation de nombreux précipités à la surface des scories (ii) la dégradation de la matrice vitreuse et la formation de fissures (iii) la disparition des inclusions de sulfures et des billes polymétalliques. Trois exemples d'altération locale, présentés sur les figures 8, 9 et 10, illustrent les principaux phénomènes de dégradation des scories.

Sur la Figure 8, les images Raman montrent les produits de l'altération des scories qui correspondent à l'oxydation à l'air en milieu humide des sulfures de fer $Fe_{1-x}S$ et FeS_2 conduisant à la formation d'oxyhydroxydes de fer (III). L'analyse ponctuelle en microsonde électronique montre la présence de métaux Pb, Zn et As à l'état de traces (< 1000 ppm) dans ces phases d'oxy-hydroxydes de fer (III). La microspectrométrie Raman met clairement en évidence la formation des différents polymorphes de Fe(III)OOH et leur répartition dans les zones altérées à l'échelle micrométrique. Les couches successives de précipitation de ces

différents polymorphes (visibles sur la figure 7c) s'expliquent par la présence d'impuretés et par les pH de surface locaux (Cornell and Schwertmann, 2006; Schwertmann and Cornell, 2000).

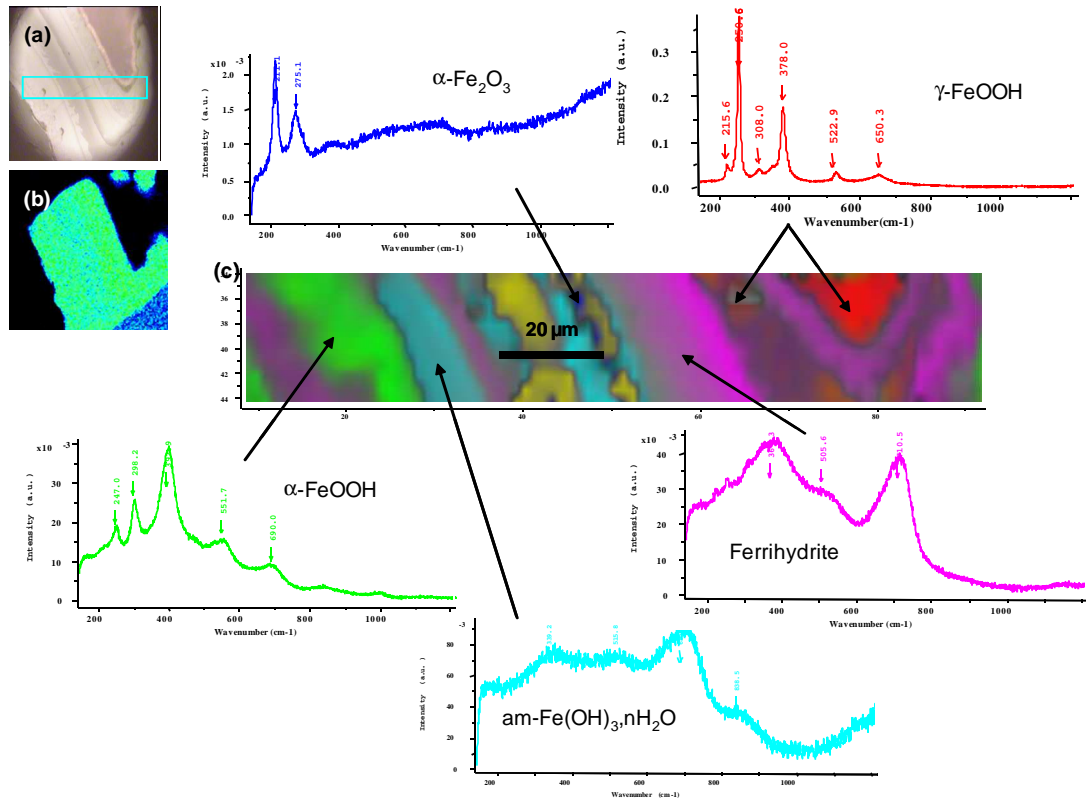


Figure 8 : Analyse de la surface d'une scorite altérée ($\lambda = 633 \text{ nm}$) (a) image optique du précipité observé à la surface de la scorite et zone analysée par Microspectrométrie Raman (zone cyan $80 \times 30 \text{ }\mu\text{m}^2$) (b) image EDX de la distribution du Fe dans le précipité (c) spectres Raman et image moléculaire de la distribution des espèces dans le précipité. En bleu l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), en rouge la lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$), en vert la goéthite ($\alpha\text{-FeOOH}$), en magenta la ferrihydrite ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) et en cyan l'hydroxide de fer (III) hydraté amorphe ($\text{am-Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

La Figure 9 présente l'altération d'une bille polymétallique riche en plomb piégée dans la matrice vitreuse. La concentration élémentaire moyenne de ces billes est 70% de Pb, 16% de Cu, 5 % de Sb ainsi que des éléments dont la teneur ne dépasse pas 1% (Sn, Si, As, Ag, Ni, Fe, S, Ca, Co, Mn et Zn). L'imagerie Raman réalisée de l'extérieur vers l'intérieur de la bille, montre l'altération progressive de la bille, laquelle conduit à la formation d'oxosulfates ($\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ et $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$) et d'oxydes de plomb (α - et β - PbO) ainsi qu'à la précipitation de carbonates (CaCO_3 , PbCO_3 , $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$). L'imagerie moléculaire met en évidence l'extrême hétérogénéité de ces systèmes, traduisant la complexité des phénomènes d'altération à l'échelle micrométrique.

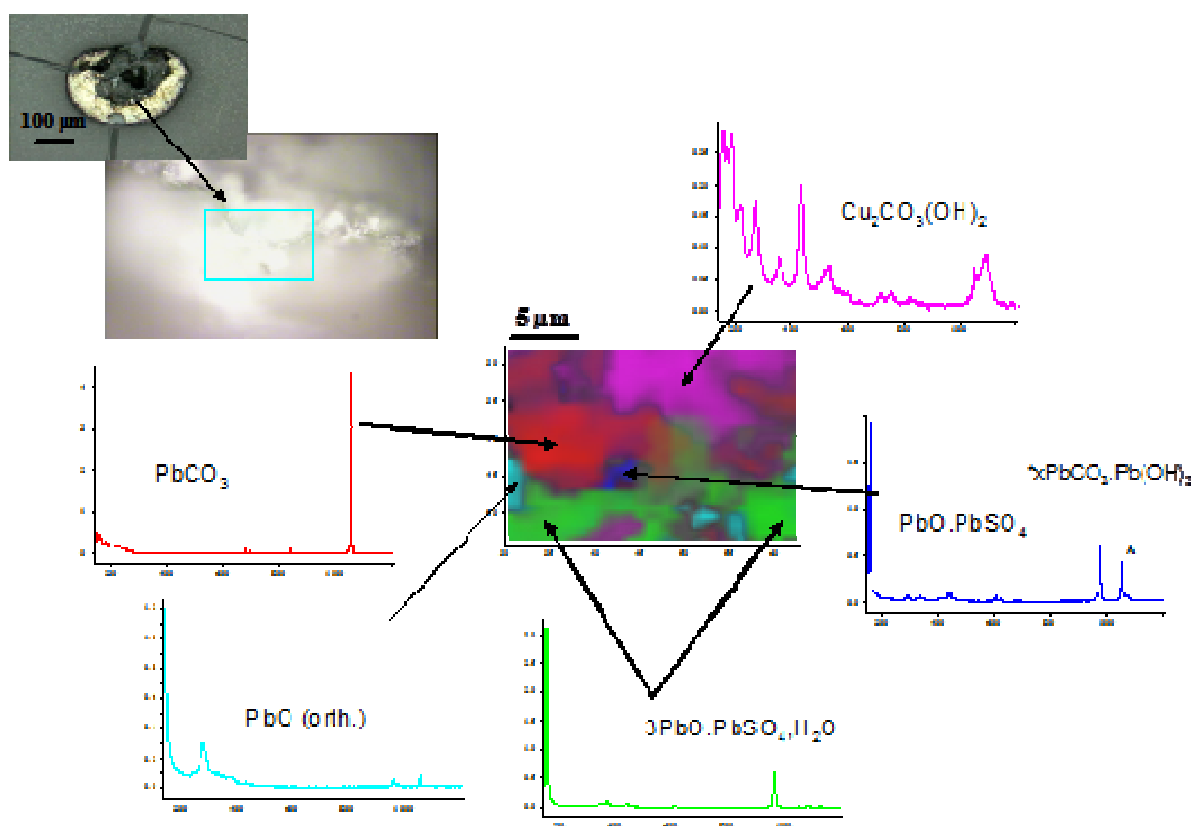


Figure 9 : Figure d'altération d'une bille de plomb / cuivre piégée dans la matrice vitreuse. ($\lambda = 633 \text{ nm}$)

L'altération de la matrice vitreuse, se traduisant par la formation de fissures à l'intérieur de la scorie, conduit à la libération de phases ferrifères et de gel d'alumino-silicates contenant des métaux (Fe, Pb, Zn, As, ...). Un exemple de caractérisation de la dégradation de la matrice et de la formation de fissures est présenté en Figure 10. La solubilisation de la matrice conduit à la libération de solutions riches en sels métalliques qui peuvent atteindre les couches aquifères. En effet, des travaux antérieurs (Buatier et al., 2001; Dumat et al., 2001; Ponthieu et al., 2002; Sobanska et al., 2000) ont montré la présence de scories fortement dégradées, composées d'oxydes de fer enrichis en plomb et en zinc, dans les sols agricoles contaminés et situés à proximité du site de l'usine. Enfin, l'altération peut également libérer ces phases sous forme de micro particules pouvant être remises en suspension dans l'atmosphère par le vent, comme nous l'avons identifié dans les échantillons de poussières prélevées en proximité du site (Batonneau et al., 2006).

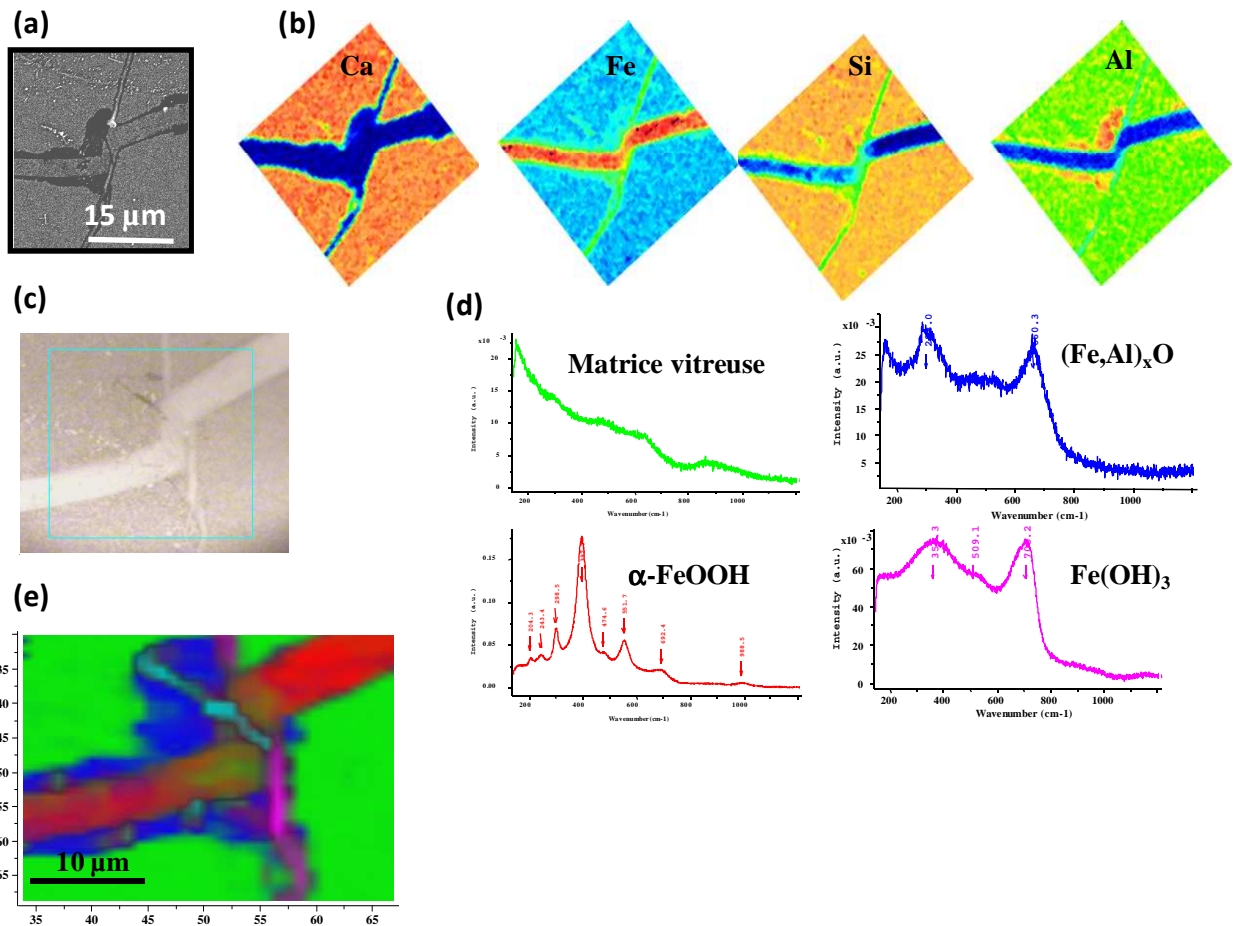


Figure 10 : Exemple d'altération de la matrice vitreuse d'une scorie du crassier (a) Image électronique montrant la formation de fissures avec précipité (b) cartographies élémentaires montrant la répartition du Ca, Fe, Si et Al dans la zone analysée ; avec Fe majoritairement dans la fissure, Ca et Si dans la matrice non altérée. (c) Image optique de la même zone analysée en microspectrométrie Raman ($38 \times 39 \mu\text{m}^2$) indiquée par un carré cyan ($\lambda = 633 \text{ nm}$) (d) ensemble des espèces moléculaires identifiées dans la zone analysée (e) répartition des espèces dans la zone analysée avec en vert : la signature Raman de la matrice vitreuse, en bleu : la signature Raman d'un composé d'oxyde mixte Fe, Al présent à l'interface fissure-matrice non altérée, en rouge la goéthite majoritairement présente dans la fissure et en magenta : la ferrihydrite.

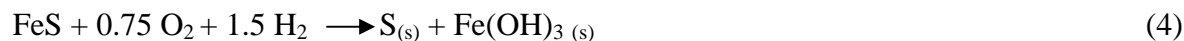
Les sulfures métalliques et en particulier les sulfures de fer (II) sont en proportion notable dans les scories non altérées (~10 % de l'ensemble des phases). Ils vont contribuer, lors de leur dégradation, à la formation de phases ferrifères reconnues pour piéger préférentiellement les métaux. Ainsi, ils vont jouer le rôle de phases de transfert vers les écosystèmes. Nous avons entrepris une étude du mécanisme de leur dégradation, à l'échelle de la surface, afin de mieux comprendre la formation des hydroxydes de fer observés dans les scories non altérées. La simulation en laboratoire de l'altération d'un sulfure de fer lacunaire de type pyrrhotite (Fe_7S_8 ou Fe_{1-x}S) (DEA Aurélie Rolle) à l'air et/ou en milieu humide par microspectrométrie Raman, a montré en étape ultime la formation d'oxydes de fer (III), d'hydroxydes de fer(III),

d'oxy-hydroxydes de fer (III) et du soufre natif (S₈). Les intermédiaires FeS₂ (marcasite et pyrite) ont été identifiés comme des composés intermédiaires du mécanisme d'altération à l'air. En accord avec la littérature et avec nos observations expérimentales, les mécanismes de dégradation proposés en milieu humide, plus proche des conditions naturelles d'altération des scories exposées aux intempéries, sont les suivants (Janzen et al., 2000):



Les oxy-hydroxydes de fer (III) précipitent pour des pH locaux supérieurs à 3.

La formation du soufre solide observé en surface s'explique par :



Quant à FeS₂, présent uniquement lors de l'oxydation à l'air, il peut se dégrader en présence d'eau selon les mécanismes suivants (Pratesi and Cipriani, 2000) :



Seules les analyses par micro spectrométrie et imagerie Raman ont permis d'étudier dans des conditions « in situ » les phénomènes de surface associés à la dégradation des sulfures de fer. Ceci a conduit à l'identification des phases ultimes, des composés intermédiaires de dégradation et des hétérogénéités de surface même à l'échelle du micron. Les résultats obtenus lors de cette étude de l'altération de sulfure « modèle » sont en accord avec les observations faites lors de l'analyse des scories altérées, prélevées sur le crassier. Nous avons confirmé les mécanismes de dégradation des scories industrielles. Les hydroxydes de fer riches en métaux sont formés principalement par l'altération des sulfures métalliques présents dans les scories non altérées.

1.3 Impact sur les végétaux des retombées des émissions d'usine de recyclage de batteries au plomb.

La production et le recyclage de nouveaux matériaux contenant des métaux est en progression (Johnson et al., 2007). Ces opérations sont une source potentielle de particules fines contenant des métaux (Doelsch et al., 2011; Lowry et al., 2012b; Masion et al., 2012; Mudunkotuwa et al., 2012; Nowack et al., 2012). Des quantités non négligeables de particules atmosphériques fines et ultrafines (microniques et submicroniques) riches en métaux (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, ...) sont observées en zone urbaine et industrielle (Gonzalez et al., 2012; Harrison et al., 2012; Harrison and Yin, 2010; Yin et al., 2010). Ces particules sont essentiellement émises par des activités anthropiques telles que le transport et l'industrie, et font l'objet d'une surveillance dans le cadre des réglementations européennes de la surveillance de la qualité de l'air (96/62/CEE; 99/30/CE; 2003/0164/COD).

Le recyclage du plomb de batteries usagées s'effectue dans des usines spécialisées dites de seconde fusion. Malgré la pose de filtres de plus en plus efficaces dans les cheminées des installations, celles-ci laissent encore échapper de fines poussières contenant en particulier du plomb mais aussi du Cd, Zn et Sb (Uzu et al., 2011b). Aujourd'hui, les seuils de coupures des filtres industriels sont de plus en plus faibles, et les émissions générées sont donc majoritairement submicroniques (Uzu et al., 2009). Or, la taille des particules influence fortement leur devenir. En effet, les particules les plus grosses retombent rapidement sur les sols. Les plus fines ($<0.1\mu\text{m}$) restent en suspension dans l'air et peuvent être véhiculées sur de très longues distances en l'absence de précipitations (Kallos et al., 2007a; Kallos et al., 2007b). La toxicité potentielle et la biodisponibilité des particules sont également accrues lorsque leur taille diminue (Lowry et al., 2012a; Lowry et al., 2012b; Nowack and Bucheli, 2007). Les particules fines sont très réactives, en raison de leurs surfaces spécifiques très élevées. Ces particules riches en métaux (notées $\text{PM}_{2.5}$ et PM_{10}) peuvent entraîner une contamination des sols (Donisa et al., 2000; Sterckeman et al., 2002) et des végétaux par transfert sol-plante ou atmosphère-plante (Millan et al., 2011; Rzepka-Cuny and Cuny, 2011; Uzu et al., 2009; Uzu et al., 2010a). Or, la consommation de végétaux contaminés est une voie d'exposition couramment retenue dans le cadre des évaluations des risques sanitaires. De plus, dans le cadre de la réglementation REACH (EC 1907/2006) l'étude du devenir des substances chimiques dans l'environnement et leurs impacts sur les écosystèmes sont demandés aux industriels tandis que le développement de tests est requis. Comprendre les mécanismes en jeu dans les transferts des polluants métalliques issus des PM et leurs

transformations (spéciation chimique, solubilité, etc.) dans les écosystèmes terrestres est un enjeu scientifique aux applications sociétales et sanitaires (Nowack and Bucheli, 2007) faisant l'objet de recommandations du Conseil National de l'Air.

Dans ce contexte, nous avons mené des travaux depuis 2007 au sein du laboratoire LASIR, en étroite collaboration avec ECOLAB (ENSAT, Université Paul Sabatier, Toulouse) et ISTerre (Univ. J. Fourier, Grenoble), afin de mieux cerner le devenir dans l'environnement des PM issues d'une usine de recyclage de batteries et de mieux comprendre l'impact des PM riches en métaux sur les végétaux dans le système atmosphère-sol- plante. La plante modèle utilisée dans le cadre de ces travaux est une plante potagère *Lactuca sativa* (laitue) également utilisée dans le cadre des protocoles de normalisation. L'impact sanitaire des particules sur la santé des travailleurs de l'usine a été évalué. Ces travaux ont été réalisés dans le cadre de projets EC₂CO-CITRIX (INSU) et ADEME (DIMENSION) et sont une partie des travaux de thèse de G. Uzu (2009). L'ensemble des objectifs des études réalisées est résumé dans le schéma présenté en Figure 11.

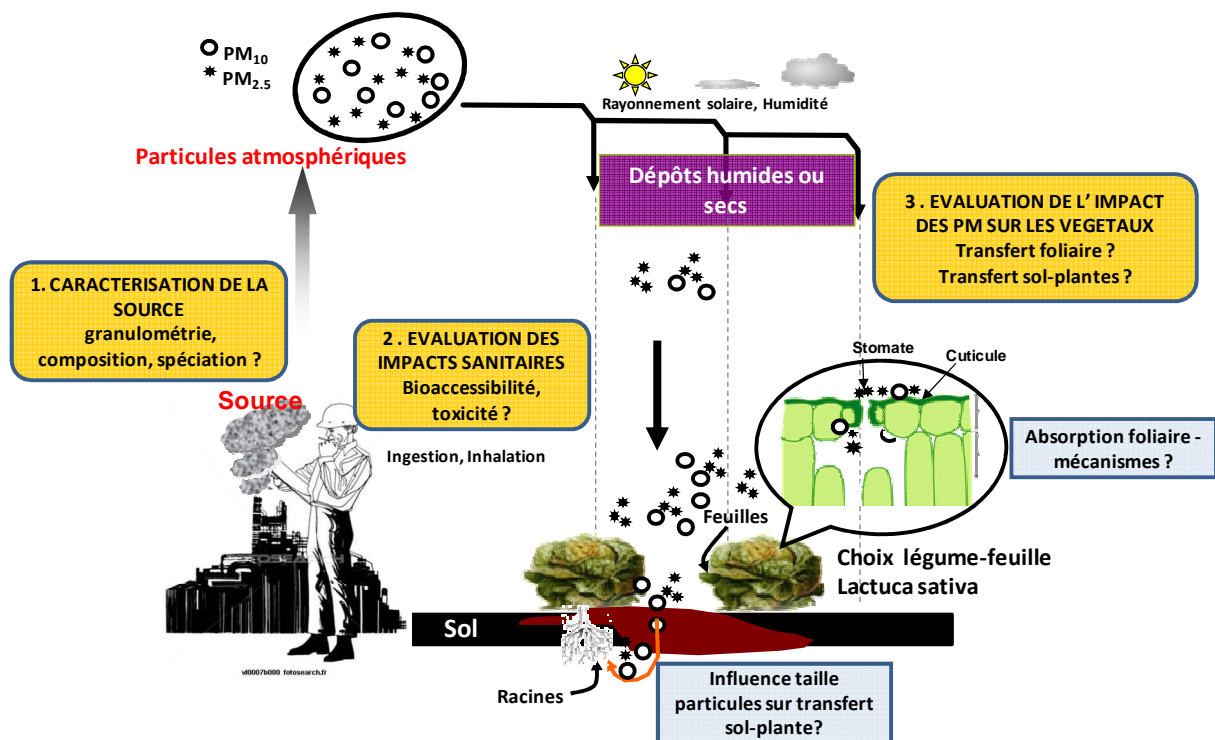


Figure 11 : Schéma récapitulatif des objectifs du projet concernant l'étude de l'impact de particules issues d'une usine de recyclage de batteries au plomb sur les végétaux et sur la santé des travailleurs (d'après Uzu, 2009).

Mon rôle dans ces études consiste à caractériser les particules issues de l'usine de recyclage de batteries et de déterminer la spéciation des métaux, à l'échelle locale, dans les feuilles lors du transfert atmosphère-plante des particules dans le but de mieux comprendre les

mécanismes d'accumulation et d'internalisation des métaux par les végétaux (objectifs 1 et 3 de la Figure 11).

L'usine de recyclage des batteries au plomb est localisée dans la zone d'activité de Toulouse (43°38'12''N, 01°25'34'' E) (Figure 12). D'après les données de la DRIRE, l'usine a émis en 2007, 328 kg de poussières en suspension dans l'air incluant 31 kg de plomb. Trois sources de particules, correspondant aux trois principales unités du procédé de recyclage, ont été identifiées : (i) l'unité de broyage et de séparation des batteries, opérations réalisées sous un flux d'eau, est peu émettrice de particules (ii) le four où la matière contenant du Pb extrait des batteries, ainsi que des résidus (poussières des filtres, tuyaux en Pb, etc...) sont fondus à 1200 °C, (iii) l'unité d'affinage du plomb où le métal est purifié des autres métaux et métalloïdes.

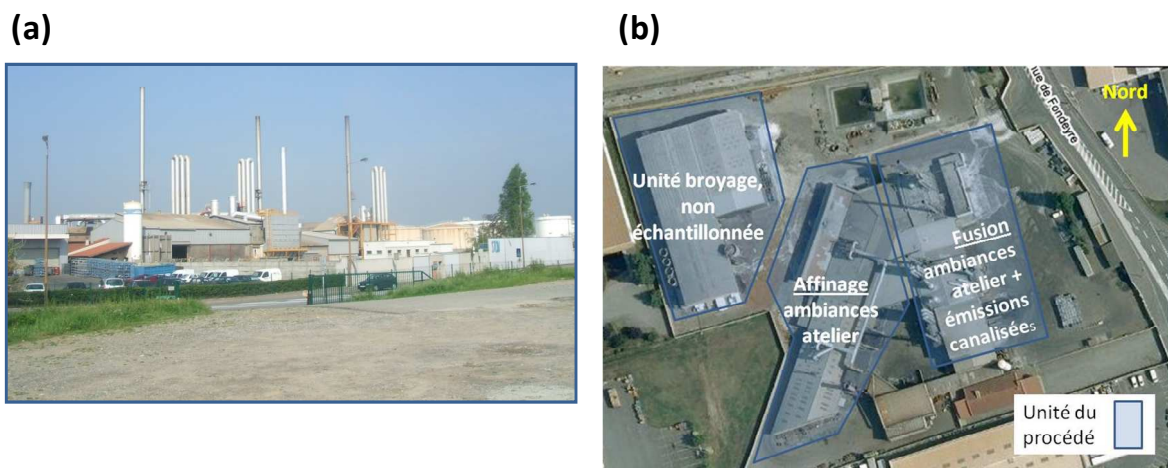


Figure 12 : (a) photo de l'ensemble du site de l'usine de recyclage de batteries. (b) vue aérienne du site de l'usine avec localisation des 3 principaux ateliers. (Uzu et al., 2009)

Les particules ont été prélevées « en masse » (Figure 13a) dans les unités « four » (PM_{four}) et « affinage » (PM_{affinage}) ainsi que dans les filtres de la cheminée principale de l'usine. Elles sont représentatives des émissions de l'usine ($PM_{\text{émission}}$). Les particules ont ensuite été remises en suspension puis collectées à l'aide d'un impacteur en cascade PM_{10} (DEKATI) permettant de sélectionner les fractions 10-2,5 μm et 2,5-1 μm (Figure 13b).

Les caractérisations granulométriques des particules collectées ont été déterminées (Uzu et al., 2011b). Les particules présentent un large spectre de tailles allant de 0.05 à 100 μm . Une grande différence a été observée entre la distribution granulométrique des particules venant des ateliers et celle des PM prélevées dans les filtres. Les particules issues des unités de production sont de taille comprises entre 10 et 100 μm alors que 90 % des particules émises sont comprises dans la fraction < 10 μm .

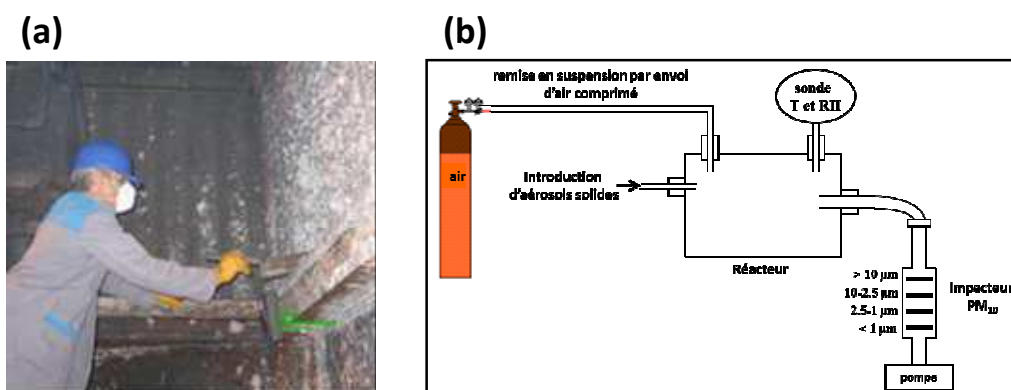


Figure 13 : (a) prélevement en masse dans l'atelier « four » et (b) dispositif expérimental pour la remise en suspension et la séparation en taille des PM prélevées en masse.

Le plomb est l'élément majeur identifié dans tous les échantillons, il représente de 25 à 41 % en masse des échantillons prélevés. D'autres métaux tels que As, Cd, Cu, Fe, Ni, Sb et Zn sont également observés dans les échantillons de particules. Na, Cl, S et C sont systématiquement présents dans les échantillons avec des teneurs > 10 % en masse. Il existe des différences de teneur en éléments selon les sources de particules : les PM_{four} sont plus riches en C, Fe et Na, les PM_{affinage} sont riches en Pb, As, Cu, Ni, et Sb et enfin, Cl et Cd sont en teneur plus importante dans les $PM_{\text{émission}}$. Ceci est cohérent avec la réalité des procédés d'affinage (lieu d'élaboration d'alliages) et de fusion du plomb (four). Il n'a pas été montré d'enrichissement significatif en métaux dans les différentes classes granulométriques des PM. La diffraction des rayons X (DRX) montre que les principales espèces cristallisées sont Pb(0), PbS, PbO.PbSO₄, Pb(ClO₄), Pb₂As₂O₇, CdSO₄, CdS, Cd(ClO₄) et Na₂SO₄. L'analyse des fractions fines (< 10µm) montre des espèces supplémentaires telles que ZnO dans PM_{affinage} , ZnO, ZnSO₄ et 3PbO.PbSO₄ dans les PM_{four} et FeS₂ dans les $PM_{\text{émissions}}$. La DRX réalisée sur des échantillons de particules après 1 an de stockage à l'air ambiant montre la disparition de Pb(0) au profit de la formation d'oxysulfates et d'oxydes de plomb. Ces résultats ont été confirmés par des mesures EXAFS au seuil L_{III} du plomb, réalisées sur les $PM_{\text{émission}}$ vieilles. Les résultats de l'affinement, par comparaison avec des spectres EXAFS de composés de référence, montrent que la spéciation du plomb se répartit à 30-40% PbO.PbSO₄, 20-30% α-PbO, 0-10% PbS, 0-10% β-PbO et 20-30 % d'autres espèces (Pb-FeOOH, PbCO₃ et composé non identifié). Ces résultats mettent en évidence l'évolution physico-chimique des particules soumises aux conditions atmosphériques, ce qui ne sera pas sans conséquence sur leur réactivité au contact des sols et des végétaux. L'observation à l'échelle des particules par MEB-EDX montre que les particules contenues dans les fractions < 10µm se composent essentiellement d'agrégats de particules submicroniques, voire nanométriques. La

microspectrométrie Raman a été réalisée sur l'ensemble des fractions granulométriques des différents échantillons collectés. A l'échelle des particules, les composés identifiés sont PbSO_4 , PbO.PbSO_4 , 4PbO.PbSO_4 , $\alpha\text{-PbO}$, $\beta\text{-PbO}$, Fe_2O_3 , ZnSO_4 , $(\text{Fe,Zn})_3\text{O}_4$, Fe_3O_4 , CaSO_4 et Na_2SO_4 . La composition moléculaire des particules varie peu d'un échantillon à un autre. L'agrégation de particules Na_2SO_4 et PbSO_4 ou $x\text{PbO.PbSO}_4$ ($X = 1$ ou 4) est systématiquement observée dans les échantillons de PM_{four} et $\text{PM}_{\text{émission}}$ comme le montre l'image moléculaire présentée en Figure 14. Le Na_2SO_4 est un liant utilisé lors de la fusion-réduction et il sert à abaisser le point de fusion du plomb dans le four.

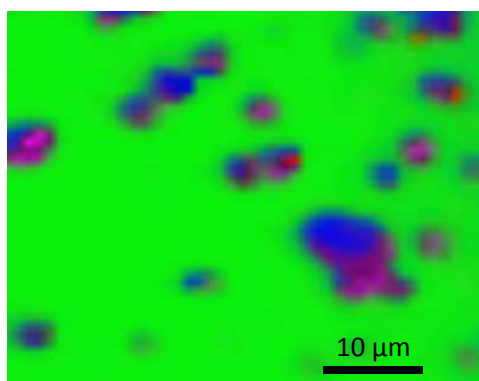


Figure 14 : image moléculaire ($\lambda = 633 \text{ nm}$) de particules d'un échantillon de PM_{four} ($10\text{-}2,5\mu\text{m}$) représentant l'association systématique entre Na_2SO_4 (bleu) et PbSO_4 ou $x\text{PbO.PbSO}_4$ ($X = 1$ ou 4) (violet), avec parfois la présence de PbO (rouge), en mélange externe dans les particules impactées sur un support de verre (vert).

Dans les échantillons de particules vieilles, les espèces PbCO_3 et $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ont été identifiées et confirment le phénomène de vieillissement observé précédemment. Par ailleurs, des tests de biodisponibilité et des estimations des doses déposées dans les différents compartiments des poumons (compartiment trachéo-bronchiale et alvéolaire) ont été réalisés par ECOLAB afin d'évaluer le risque sanitaire que représentent ces particules pour les travailleurs de l'usine (Uzu et al., 2011a). Les résultats montrent que le cadmium, le nickel, le cuivre et le fer sont les éléments les plus bioaccessibles contrairement au plomb, et ce, quelle que soit la taille des particules. Les doses de particules déposées dans les poumons ont été estimées à 18% de la masse totale inhalée. Ces doses sont maximales pour les ateliers « four » et « affinage ». Le calcul de la distribution des PM dans les différents compartiments des poumons, montre que les $2/3$ des PM_{four} et la moitié des $\text{PM}_{\text{affinage}}$ sont déposées dans le compartiment alvéolaire après inhalation et représentent un risque non négligeable pour les travailleurs. Ces résultats viennent en complément des études de toxicologie effectuées dans le même projet (Uzu et al., 2011a; Uzu et al., 2009).

L'impact des particules sur les végétaux, et donc sur le transfert des métaux dans les plantes, peut s'effectuer par deux voies : le transfert indirect sol-plante via le système racinaire quand les plantes croissent sur des sols pollués par les particules ou bien le transfert direct atmosphère -plante via les feuilles des végétaux. Les processus physico-chimiques, biologiques et physiologiques mis en jeu pour les deux voies de transfert sont très différents mais vont dépendre *in fine* de la taille, de la morphologie de la composition élémentaire et moléculaire des particules auxquelles les végétaux sont exposés. Le transfert sol-plante est un sujet de recherche bien documenté dans la littérature. Il dépend du type de sol, de la spéciation des métaux dans les sols (ou compartiment accumulateur) et de la micro-faune présente dans l'horizon de surface. Les travaux de cette étude se sont donc focalisés sur la relation entre les tailles de particules et le transfert sol-plante. Les résultats ont montré, que cette relation existe. En effet, le plomb est principalement adsorbé par les racines, et de manière plus importante dans des sols contenant les PM_{2,5}. Une augmentation de la phytodisponibilité du plomb a été mise en évidence après le contact sol-plante. Elle augmente pour les sols artificiellement dopés avec les PM_{2,5}. De plus, les racines exposées aux sols contenant les PM_{2,5} présentent un transfert augmenté de 20% vers les parties aériennes des salades (phénomène de translocation), en comparaison avec les PM₁₀. En accord avec les travaux généraux concernant la biodisponibilité (Ruby et al., 1999), la diminution de la taille des particules issues du process industriel, favoriserait donc le passage du plomb entre la phase solide et la solution du sol. L'activité rhizosphérique favoriserait la solubilisation du plomb et son transfert.

L'hypothèse de l'absorption foliaire des métaux a été testée dans l'enceinte de l'usine sur une plante potagère, la laitue (*Lactuca Sativa*) exposée jusqu'à 43 jours au maximum, aux émissions diffuses (Figure 15). Sur le même site, un prélèvement de particules a été réalisé par impaction en cascade (Dekati PM₁₀) afin de caractériser les particules inférieures à 10 µm retombant sur les feuilles des végétaux. La concentration particulaire moyenne annuelle sur le site a été estimée à 25 µg/m³.

Les salades ont été cultivées dans des pots de sols non contaminés. Ces sols ont été recouverts par une membrane géotextile afin d'éviter leur contamination par les retombées atmosphériques. La concentration en retombées atmosphériques a été estimée à 139.4±7.8 mg.cm².sem⁻¹ (Schreck et al., 2012). Les végétaux ont été récoltés, séchés et pesés après 13, 23, 34 et 43 jours d'exposition. Les teneurs en plomb ont été déterminées dans les racines et dans les feuilles.



Figure 15 : Photos présentant la localisation de la zone de culture des salades et du site de collecte des particules. (Uzu et al., 2009)

La concentration dans les feuilles varie linéairement avec le temps d'exposition aux particules. Le taux d'accumulation dans les feuilles a été estimé à 7 ppm/jour. La valeur limite de la teneur en plomb dans les végétaux imposée par la réglementation européenne, est de 0,3 mg de Pb par kg de biomasse fraîche, correspondant à 3,26 mg.kg⁻¹ de matière sèche. Uzu et al. (2010) ont montré que cette valeur est atteinte après moins d'un jour d'exposition, démontrant le risque sanitaire que représente la consommation de laitues exposées à des particules industrielles. Les mesures des teneurs en plomb dans les racines indiquent que seulement 1,5 % du Pb mesuré dans la plante est concentré dans les racines. Le transfert sol-racine dans ces expériences est donc négligeable en comparaison du transfert atmosphère- plante. L'analyse de la distribution du plomb et de sa spéciation dans les feuilles, après 43 jours d'exposition aux retombées atmosphériques, a été effectuée sur des échantillons de feuilles séchées sans autre préparation préalable (Figure 16).

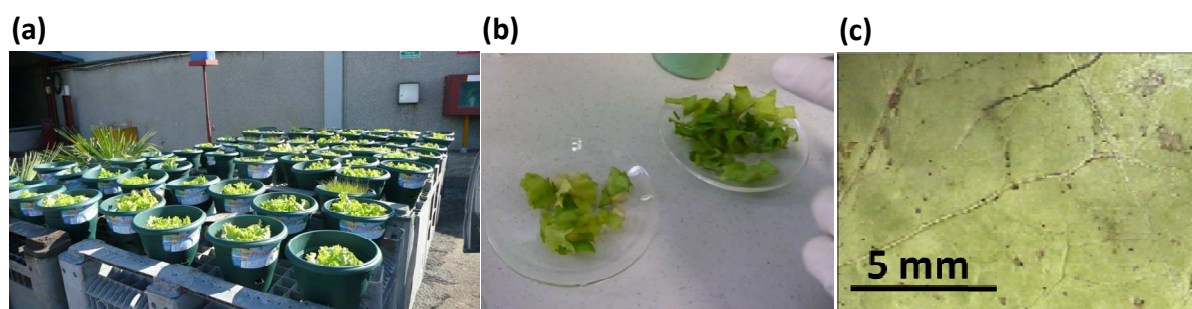


Figure 16 : (a) Photo des plants de salades exposés dans la cour de l'usine (b) photo des feuilles récoltées avant séchage (c) image optique (grossissement x 10) de la surface adaxiale d'une feuille séchée avant analyse par microscopie électronique, microspectrométrie Raman et ToF-SIMS. (Uzu et al., 2009)

Les images et les analyses réalisées par microscopie électronique analytique (MEB-EDX) ont permis de localiser les zones riches en plomb sur les feuilles. Le plomb est présent (i) dans des particules ou agrégats de particules piégées sur la surface adaxiale de la feuille, (ii) en

proximité des nervures (Figure 17a) et ceci malgré un lavage soigné des feuilles avant analyse, (iii) dans des fines particules ($< 1\mu\text{m}$) localisées dans les stomates (Figures 17b et 17c), (iv) sous forme d'aiguilles (Figure 17d et 17e) et d'hexagones (Figure 17f) observées en surface des feuilles et des nécroses, et (v) dans des nécroses riches en Ca et Mn (Figure 18).

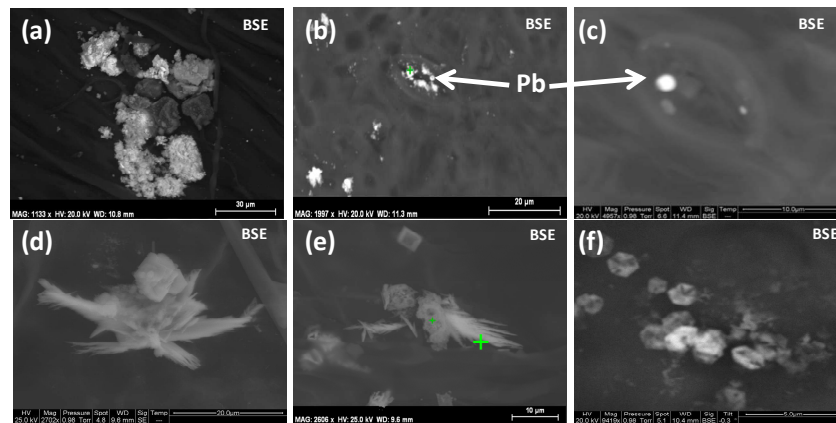


Figure 17 : Images MEB-EDX (BSE) des particules observées sur la surface adaxiale des feuilles de salades après 43 jours d'exposition aux PM. (a) agrégat de particules déposé en surface, (b) et (c) fines particules de Pb sphériques dans les stomates, (d) et (e) particules en forme d'aiguilles, (f) particule en forme d'hexagones observées en surface de nécroses.

Les morphologies particulières des particules, en forme d'aiguilles ou d'hexagones, observées en surface des feuilles n'ont pas été identifiées dans les particules prélevées dans l'usine ni près des plants de végétaux. Elles laissent supposer l'existence de la transformation de particules déposées en surface.

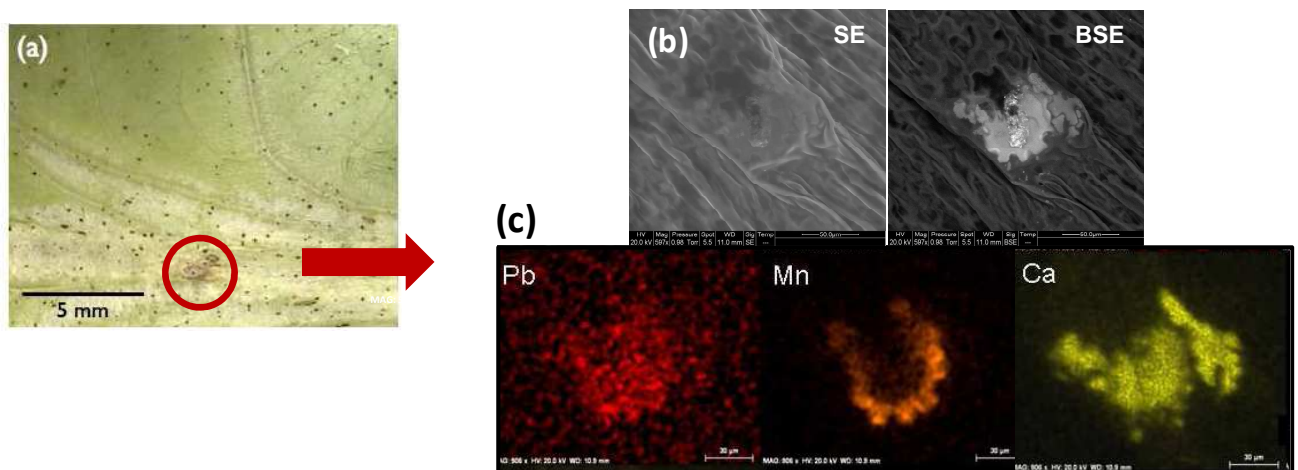


Figure 18 : Observation d'une nécrose riche en plomb localisée sur la surface adaxiale de la feuille en proximité d'une nervure. (a) image optique et localisation de la nécrose, (b) images MEB-EDX en électrons secondaires (SE) et rétrodiffusés (BSE) de la nécrose, (c) répartition des éléments Pb, Mn et Ca dans la nécrose obtenue par EDX.

La microspectrométrie Raman, réalisée sur les particules riches en plomb déposées à la surface de la feuille ou dans les stomates, a montré qu'elles étaient essentiellement composées de PbSO_4 , $x\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ ($X=1$ ou 4), PbCO_3 et $\alpha\text{-PbO}$, parfois associés à Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , Fe_2O_3 ou CaCO_3 (Uzu et al., 2010). Un exemple des composés identifiés dans les particules fines dans les stomates est donné sur la Figure 19. Ces espèces également identifiées dans les PM collectées près des plants de salades, proviennent des émissions primaires de l'usine et des envolées de sol.

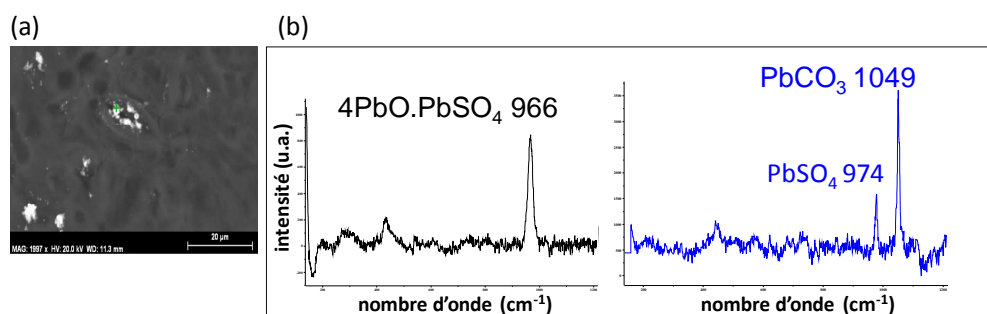


Figure 19 : Exemple de composés identifiés dans les particules fines ($< 1\mu\text{m}$) présentes dans les stomates (a) image MEB-EDX (BSE) des particules dans les stomates, (b) spectres obtenus par microspectrométrie Raman des particules ($\lambda = 633 \text{ nm}$).

Les particules présentant des formes en aiguilles sont instables sous l'action du faisceau laser. Il n'a pas été possible d'identifier clairement la composition moléculaire de ces particules. Cependant, les analyses ponctuelles réalisées dans des conditions de faible puissance de laser, montrent soit la présence de bandes Raman vers 2900cm^{-1} caractéristiques des modes de vibration des groupements CH_2 , soit la présence de bandes caractéristiques de $\alpha\text{-PbO}$ (145 et 288 cm^{-1}) et du carbone (1300 et 1600 cm^{-1}) (Figure 20). L'obtention de ces produits pourrait traduire la dégradation sous le laser d'un composé organique contenant du plomb. Ces résultats indiqueraient la présence de particules néoformées « Pb-organique » à la surface de la feuille, par l'action de processus biologiques. Toutefois, cette hypothèse reste à confirmer par d'autres analyses.

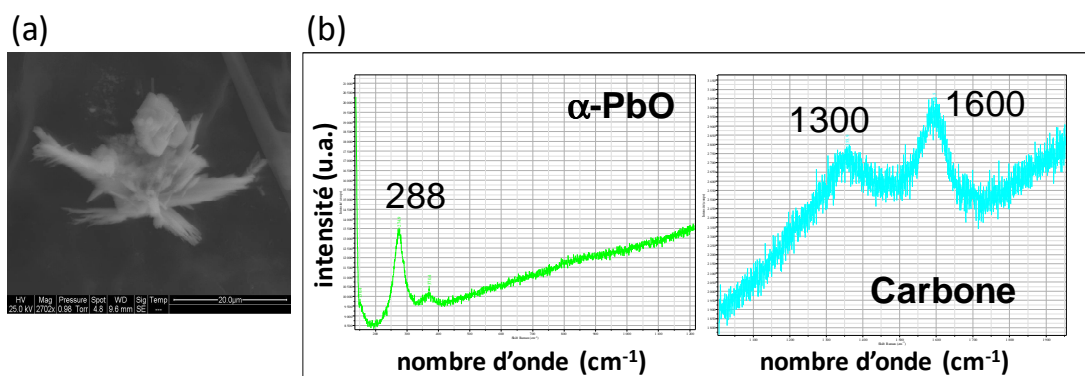


Figure 20 : Analyse des particules en forme d'aiguilles observées en surface des feuilles (a) image électronique (BSE) par MEB-EDX (b) spectres obtenus par microspectrométrie Raman ($\lambda = 633 \text{ nm}$).

Des cartographies Raman, réalisées à une longueur d'onde de 266 nm ou 325 nm afin de s'affranchir du phénomène de fluorescence induit par la présence de la chlorophylle, ont permis de caractériser les espèces localisées sur (ou dans) les nécroses. Les particules hexagonales riches en Pb observées en MEB-EDX sur les surfaces des nécroses, ont été identifiées en Raman comme étant du PbCO_3 (Figure 21). Il est à noter que la présence des bandes du carbone observées sur les spectres Raman pourrait traduire de la dégradation par le laser d'une membrane organique recouvrant ces particules.

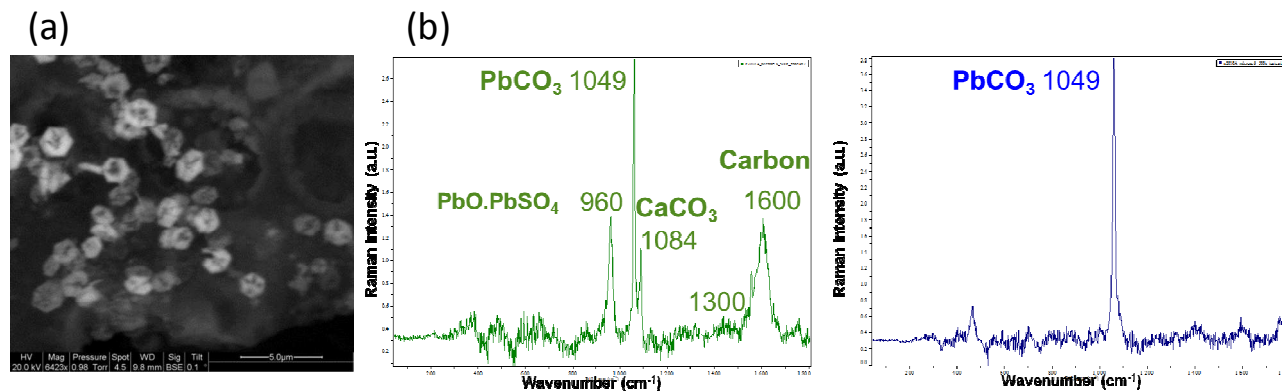


Figure 21 : Analyse des particules hexagonales identifiées en surface des nécroses (a) image électronique par MEB-EDX (BSE,) (b) spectres Raman représentatifs obtenus pour les particules hexagonales ($\lambda = 325 \text{ nm}$).

La formation de particules de PbCO_3 hexagonales a été observée en laboratoire, lors de l'interaction de CaCO_3 et PbSO_4 en milieu humide (Falgayrac et al., 2012). Ceci est en accord avec la présence de CaCO_3 et PbSO_4 , identifiés en proximité de PbCO_3 . Ces particules se formeraient sous l'action de l'humidité. Ceci implique la dissolution-reprécipitation des espèces riches en Pb entraînant un risque de diffusion de Pb^{2+} dans les tissus de la plante (Uzu et al., 2009). L'analyse par microspectrométrie Raman des zones nécrosées riches en Pb montre un mélange de PbSO_4 , PbCO_3 , MnO_2 et $(\text{Ca,Mn})\text{CO}_3$ (Figure 22). La présence de

carbonates et de manganèse est caractéristique de la formation des nécroses dans les végétaux (Maynard, 1979). Le PbSO_4 , espèce composant les particules des émissions primaires de l'usine, est internalisée sous la première barrière épithéliale de la feuille, la membrane cuticulaire, comme le montrent également les images MEB (Figure 18b).

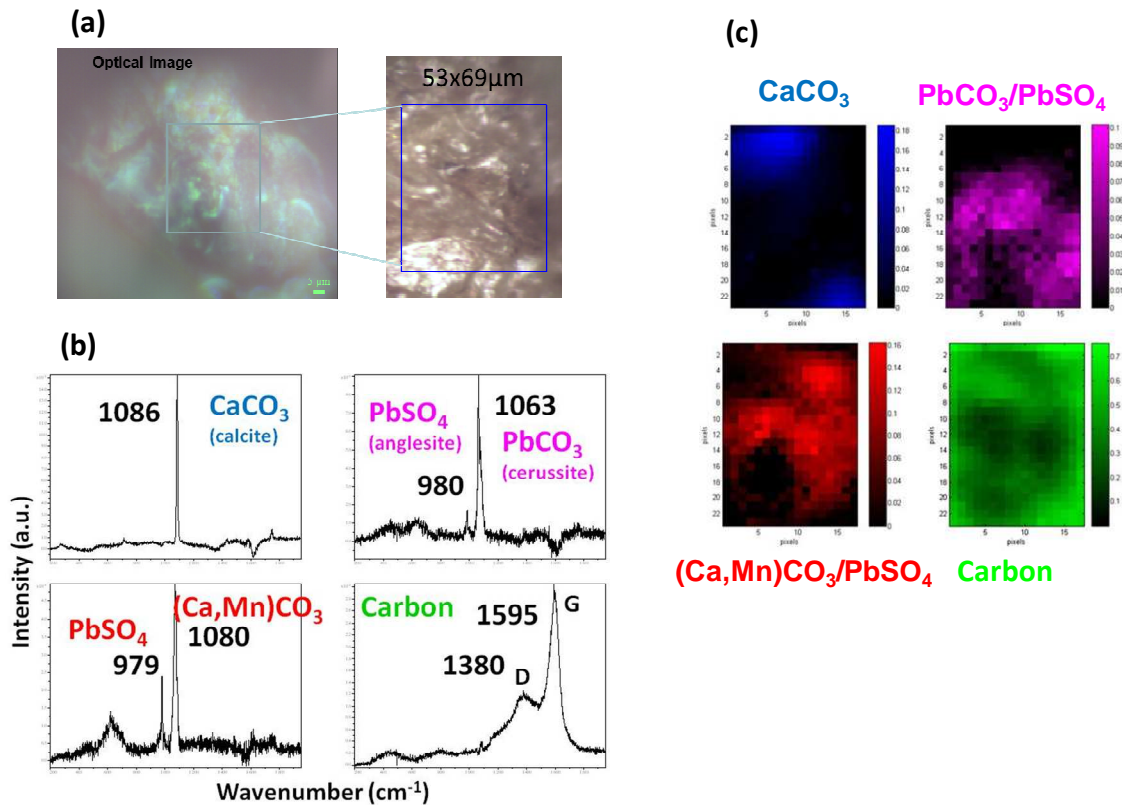


Figure 22 : Analyse par microspectrométrie Raman UV ($\lambda = 266 \text{ nm}$) d'une nécrose riche en plomb. (a) images optiques et zone analysée (zone bleue), (b) spectres Raman typiques obtenu par traitement des données spectrales, (c) répartition des espèces dans la zone analysée.

Les données de spéciation du plomb, obtenues par microspectrométrie Raman, confirment les données de spéciation obtenues par EXAFS qui montrent que le plomb se trouve dans la feuille sous forme de sulfate, d'oxyde et de plomb-organique (article en préparation).

L'image ToF-SIMS, réalisée sur une zone de 500 x 500 µm d'une nécrose riche en plomb présentée sur la Figure 23, confirme la présence du plomb, du calcium et d'un fragment organique ($m/z = 411$) attribué à un fragment de triterpénoïde, caractéristique de la membrane organique supérieure des feuilles de végétaux (Perkins et al., 2005). Il est à noter que le rapport quantitatif des isotopes du plomb est respecté, même s'ils sont détectés en faible teneur à la surface de la nécrose (Figure 23c).

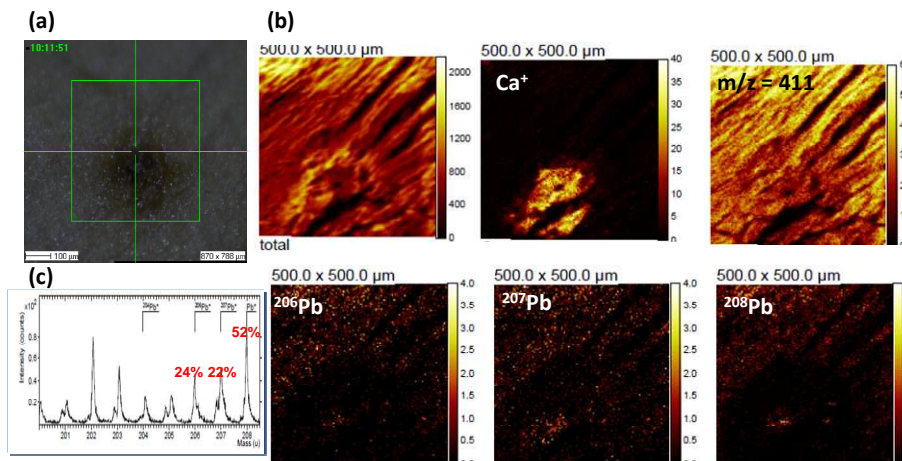


Figure 23 : Analyse par imagerie ToF-SIMS d'une nécrose riche en plomb. (a) image optique et zone analysée (carré vert), (b) images ToF-SIMS réalisées en mode positif, (c) spectre de masse montrant les proportions des isotopes du plomb.

L'analyse ToF-SIMS en fonction de la profondeur, par décapage progressif de quelques nanomètres de matière, est présentée Figure 24. Elle prouve la présence d'une membrane organique couvrant les espèces riches en plomb et elle confirme la présence des particules sous la membrane cuticulaire, elle-même estimée à 5 nm.

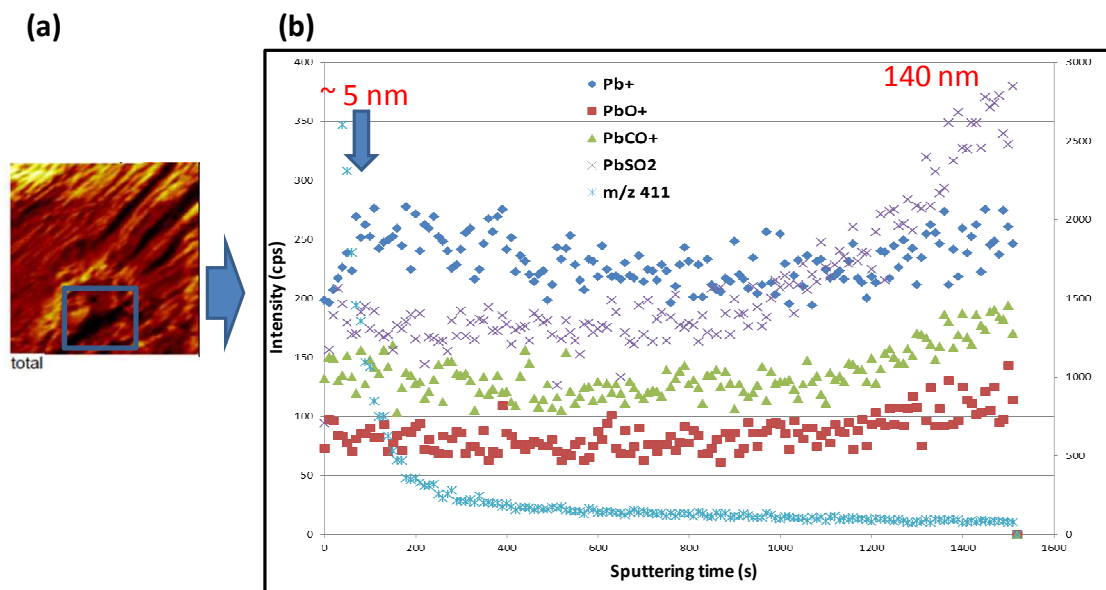


Figure 24 : Analyse en profondeur d'une zone nécrosée riche en plomb réalisée par ToF-SIMS avec une détection en mode positif (a) image ToF-SIMS (nombre de coups total) et zone abrasée (carré bleu) (b) reconstruction de l'intensité des pics de masse des fragments Pb, PbO, PbCO, PbSO₂ et m/z = 411 en fonction de la profondeur d'analyse (Schreck et al., 2012).

Les images ToF-SIMS, réalisées après l'analyse en profondeur, confirment la disparition de cette membrane organique et montrent la présence des fragments PbO, PbCO et PbSO₂ non visibles en surface (Figure 25). L'identification des fragments PbCO et PbSO confirme

l'internalisation des particules retombées sur les feuilles sans modification chimique de ces dernières. Ceci nous permet de supposer l'existence d'un processus d'endocytose expliquant l'internalisation des particules par la feuille.

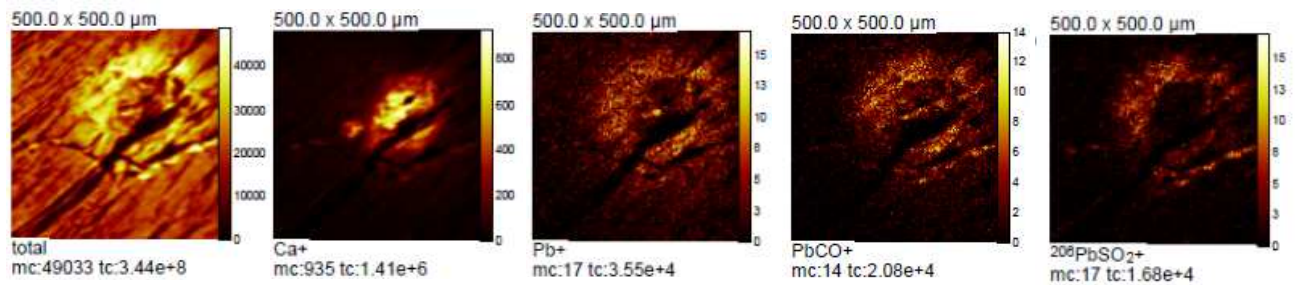


Figure 25 : Images ToF-SIMS (en mode positif) de la zone nécrosée riche en plomb après l'analyse en profondeur et mise en évidence des fragments $PbCO$ et $PbSO_2$ non visibles sur les images réalisées avant décapage.

L'ensemble des résultats de cette étude nous a permis de proposer des mécanismes potentiels pour l'absorption foliaire après dépôt de particules, basés sur deux voies d'entrée. La première voie, particulière, propose l'entrée directe des particules via les stomates comme l'a montré Eichert dans ses travaux (Eichert and Goldbach, 2008; Eichert et al., 2008) pour des particules < 100 nm, et un transfert direct vers l'apoplasme. Par ailleurs, l'internalisation des particules par endocytose est une première étape à l'internalisation du plomb dans les tissus de la plante. La seconde voie, déjà décrite par Schönherr (Schönherr, 2000) pour des fertilisants foliaires, est une entrée sous forme ionique (Pb^{2+}) par les pores aqueux de la cuticule et des stomates, pour du plomb libre, issu de la dissolution partielle des particules présentes sur/dans la feuille. Une fois transféré dans l'apoplasme, lorsque la concentration augmente, la plante devient incapable de gérer le stress métallique, ce qui conduit à la mort locale des cellules par nécrose.

La méthodologie originale, employée lors de ces travaux pour étudier la localisation et la spéciation du plomb dans les feuilles de végétaux exposées à des retombées atmosphériques industrielles par des techniques de micro-imageries, nous a permis d'étendre les études à d'autres végétaux au comportement et aux spécificités contrastées vis-à-vis de l'accumulation et de l'adsorption foliaire des métaux (dimension des feuilles, plantes hyper-accumulatrices...) (Schreck et al., 2012).

Ces travaux ont conforté les collaborations avec les laboratoires Ecolab (Toulouse), ISterre (Grenoble) et LA (Toulouse) dans le cadre de projets nationaux (Biotuba : projet EC2CO-CITRIX pour 2012-2013, Nanohouse : projet Européen, AEROBOL : projet EC2CO-CITRIX 2012-2013). Ils ont d'initié une collaboration dans le cadre du programme régional IRENI

avec le Laboratoire des Sciences Végétales et Fongiques, Faculté de Pharmacie, Université de Lille 2 dans le cadre d'un co-encadrement de thèse (Lille1-Région) avec le Prof D. Cuny. Ici le sujet concerne le vieillissement atmosphérique de particules métalliques submicroniques et l'impact sur les mécanismes d'accumulation et de transfert foliaires des métaux dans les végétaux.

1.4 Les particules d'aérosols de la région de Dunkerque.

Tous les travaux entrepris sur la zone industrielle et portuaire de Dunkerque ont été menés dans le cadre des programmes de recherche de l'Institut de Recherche en Environnement Industriel (IRENI) de la région Nord Pas de Calais. Les objectifs des programmes IRENI sont, d'une part, de développer les recherches sur la qualité de l'air, ses impacts sanitaires, socio-économiques et juridiques et, d'autre part, de fédérer ces recherches sur un terrain d'investigation préférentiel fortement anthropisé et à caractère industriel : l'agglomération de Dunkerque. Les travaux effectués s'inscrivent dans l'action « qualité de l'air – aérosols » du programme IRENI et plus particulièrement dans l'action 2 qui concerne la « Pollution atmosphérique : formation, caractérisation, vieillissement des particules d'aérosols ». Les travaux ont été menés dans le cadre de la thèse de J. Rimetz-Planchon (Rimetz-Planchon, 2007). Ils ont fait suite à d'autres travaux menés depuis plusieurs années dans l'agglomération de Dunkerque, lesquels ont permis d'identifier et d'évaluer l'impact des sources d'émissions industrielles sur la pollution atmosphérique (Choël et al., 2010; Ledoux et al., 2009; Ledoux et al., 2002; Ledoux et al., 2004; Alleman et al., 2010; Lamaison et al., 2009; Marris et al., 2012). Les travaux s'inscrivent dans l'étude du comportement et de l'impact des aérosols industriels sur la qualité de l'air avec pour objectif principal d'étudier la chimie des particules individuelles par les techniques de microanalyse en s'appuyant sur des techniques d'analyse élémentaire globales et complémentaires (ICP-AES, ICP-MS). L'agglomération de Dunkerque a été choisie comme représentative de nombreuses zones portuaires, à la fois peuplées et industrialisées, rencontrées dans le monde (Georgieva et al., 2007; Schlink et al., 2007; Sodeau et al., 2009).

- *Contexte géographique et météorologique*

La zone d'étude est l'agglomération de Dunkerque (51°02'18''N ; 2°22'39''E) située dans le Nord de la France sur le littoral de la mer du Nord (côte d'opale). Le port de

Dunkerque est au centre d'une zone très urbanisée et très industrialisée soumise à un climat océanique tempéré. Une carte de l'agglomération de Dunkerque est présentée sur la Figure 26.



Figure 26 : Carte de l'agglomération de Dunkerque représentant la zone urbaine, la zone industrielle et les principaux axes routiers (en rouge). (Rimetz-Planchon, 2007)

Les industries sont localisées essentiellement au Nord et à l'ouest de la zone urbaine (Figure 26). Le port de Dunkerque est le 3^{ème} port de marchandises de France et le 1^{er} pour l'importation de minerai et de charbon. Les zones urbaines et industrielles qui constituent le site d'étude couvrent environ une surface de 65 km², bordée au sud par deux autoroutes très fréquentées. Les industries lourdes (cimenterie, pétrochimie, sidérurgie) émettent dans l'atmosphère de grandes quantités de SO₂, CO, CO₂, NO, NO₂ et de composés organiques volatils (COV) ainsi que des quantités importantes de particules (PM₁₀ et PM_{2.5}). Dans l'agglomération de Dunkerque des épisodes de pollution particulaire sont régulièrement observés. Les quantités de PM₁₀ enregistrées dépassent régulièrement le seuil de 50 µg/m³ par jour imposé par la réglementation européenne et sont une préoccupation des pouvoirs publics. Dix stations du réseau de surveillance de la qualité de l'air, ATMO Nord Pas de Calais, situés sur l'agglomération, mesurent automatiquement et en continu, sur une base de mesures quart horaire, les concentrations des polluants référencés (SO₂, CO, CO₂, NO₂, O₃, PM₁₀, PM_{2.5}). Neuf stations sont dans la zone d'étude, l'une d'elle est localisée à l'Ouest près de Gravelines (Figure 27).

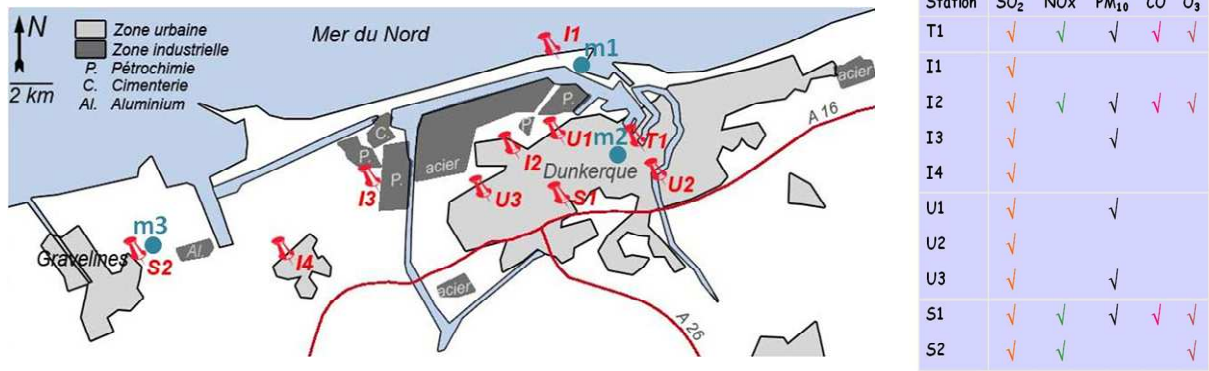


Figure 27 Localisation des stations de mesure du réseau ATMO Nord Pas de Calais dans la région de Dunkerque et polluants mesurés pour chacune des stations. m1, m2 et m3 localisent les stations météorologiques. (Rimetz-Planchon, 2007)

Le climat à Dunkerque présente des amplitudes thermiques saisonnières faibles et des précipitations régulières (676 mm en moyenne annuelle). La température et l'humidité sur un an sont en moyenne de 10.5°C et de 82%. Les vents dominants sont le Suroit, vent en provenance du Sud-Ouest et le Nordet, vent soufflant du Nord-Est comme indiqué sur la rose des vents annuelle (Figure 28).

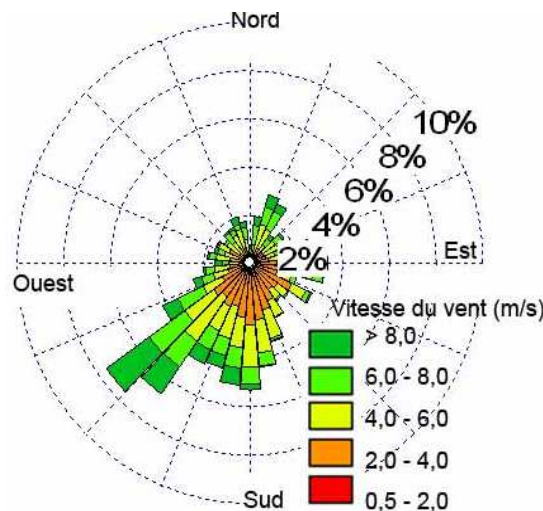


Figure 28 : Rose des vents annuelle enregistrée dans l'agglomération de Dunkerque.

Trois stations météorologiques référencées sur la Figure 27 enregistrent la température, la pression, l'humidité relative, le volume de précipitations, la vitesse et la direction des vents. Les résultats des travaux antérieurs obtenus sur la pollution atmosphérique en zone urbaine et industrialisée sont surtout basés sur des approches de type sources-recepteurs. L'approche choisie pour la thèse de J. Rimetz-Planchon a tout d'abord consisté à identifier les principaux régimes de pollution en particules PM₁₀ dans la zone d'étude.

- **Régimes de pollution en PM_{10} de la zone de Dunkerque en 2002.**

L'année 2002 a été choisie en raison de son caractère météorologique moyen, représentatif du climat annuel de la région. La zone étudiée dispose d'un réseau de 10 stations de différentes typologies : trafic, urbaine, péri-urbaine et industrielle (ADEME, 2002) qui mesurent tous les quarts d'heure les concentrations des polluants réglementés (Figure 27).

La Figure 29 donne les moyennes mensuelles des températures, des pressions, de l'humidité relative, des précipitations et des directions des vents pour l'année 2002. Les variabilités spatiales et temporelles des concentrations en polluants réglementés ainsi que les régimes de pollution en PM_{10} ont été établis en utilisant des outils de traitement statistique des données de concentrations et météorologiques tels que les « boîtes à moustache » (outil statistique descriptif), l'analyse en composante principale (ACP) et l'analyse par classification hiérarchique (HCA) (méthodes statistiques multivariées). La base de données qui a permis cette étude statistique est composée de 36 variables (concentrations des polluants aux différentes stations ainsi que les paramètres météorologiques exprimés en moyennes journalières) et de 253 X 428 observations (concentrations en polluants en moyennes horaires).

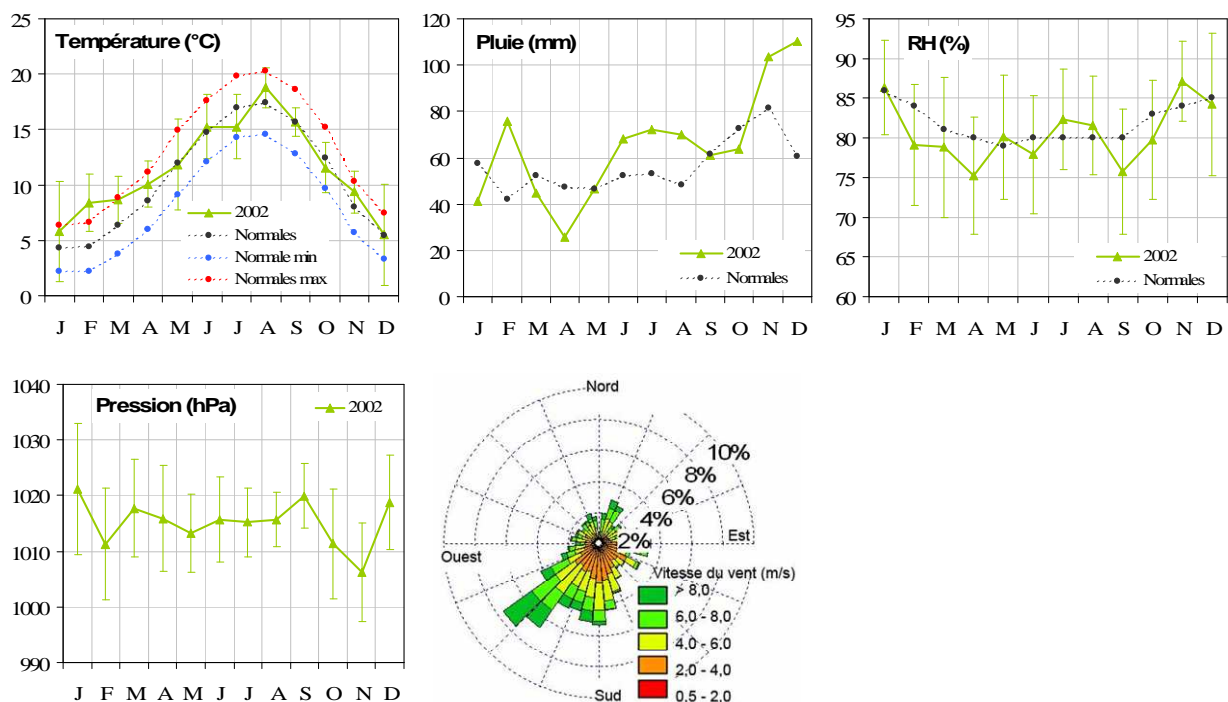


Figure 29 : Moyennes annuelles des températures, des pressions, de l'humidité relative, des précipitations et des directions des vents pour l'année 2002 mesurées aux stations m1, m2 et m3. Comparaison avec les normales mensuelles enregistrées à m1 entre 1961 et 1990 (données Météo France).

Les variations spatio-temporelles des concentrations en PM_{10} , SO_2 , NO_x et O_3 suggèrent que les masses d'air, à l'échelle régionale, se combinent aux émissions locales pour influencer les niveaux de pollution atmosphérique de la zone. Concernant plus spécifiquement les particules, les résultats ont montré que les concentrations en PM_{10} présentaient une certaine homogénéité spatiale, ponctuée par des pics de pollution, en particulier à proximité des industries. Il a été remarqué que la masse des PM_{10} n'évoluait pas selon un schéma saisonnier particulier, contrairement à d'autres polluants tels que l'ozone. L'impact des sources urbaines et issues du trafic n'influence que légèrement les évolutions hebdomadaires et journalières des teneurs en PM_{10} . Les variations de l'épaisseur de la couche de mélange atmosphérique et de sa stabilité semblent jouer sur l'augmentation nocturne des concentrations, les échanges verticaux étant, en général, limités la nuit. Mais la masse des PM_{10} est surtout influencée par les conditions météorologiques.

A partir de l'analyse statistique des données météorologiques et des mesures de PM_{10} (ACP et HCA), deux régimes de pollution en particules ont été distingués. Les résultats sont résumés sur la Figure 30. Le premier est caractérisé par des teneurs en PM_{10} importantes et s'établit dans des contextes anticycloniques, qui se produisent pendant la moitié de l'année et en particulier en été. Le second régime présente une pollution plus limitée et apparaît dans des conditions dépressionnaires. L'étude a également révélé que le scénario le plus défavorable à la pollution de l'air pouvait être rencontré lors d'épisodes de brises de mer, situations typiques des zones côtières. Les régimes de pollution sont applicables à l'ensemble de la zone urbaine, hormis la station du Port, localisée au nord de la zone industrielle. Les résultats des variations de la qualité de l'air concernant les PM_{10} dans la région de Dunkerque ont fait l'objet d'une publication (Rimetz-Planchon et al., 2008) et sont détaillés dans la thèse de J. Rimetz-Planchon (2007). Les régimes de pollution en PM_{10} du port de Dunkerque sont représentatifs de beaucoup d'autres zones portuaires du monde (Georgieva et al., 2007).

Régimes de pollution (2002)

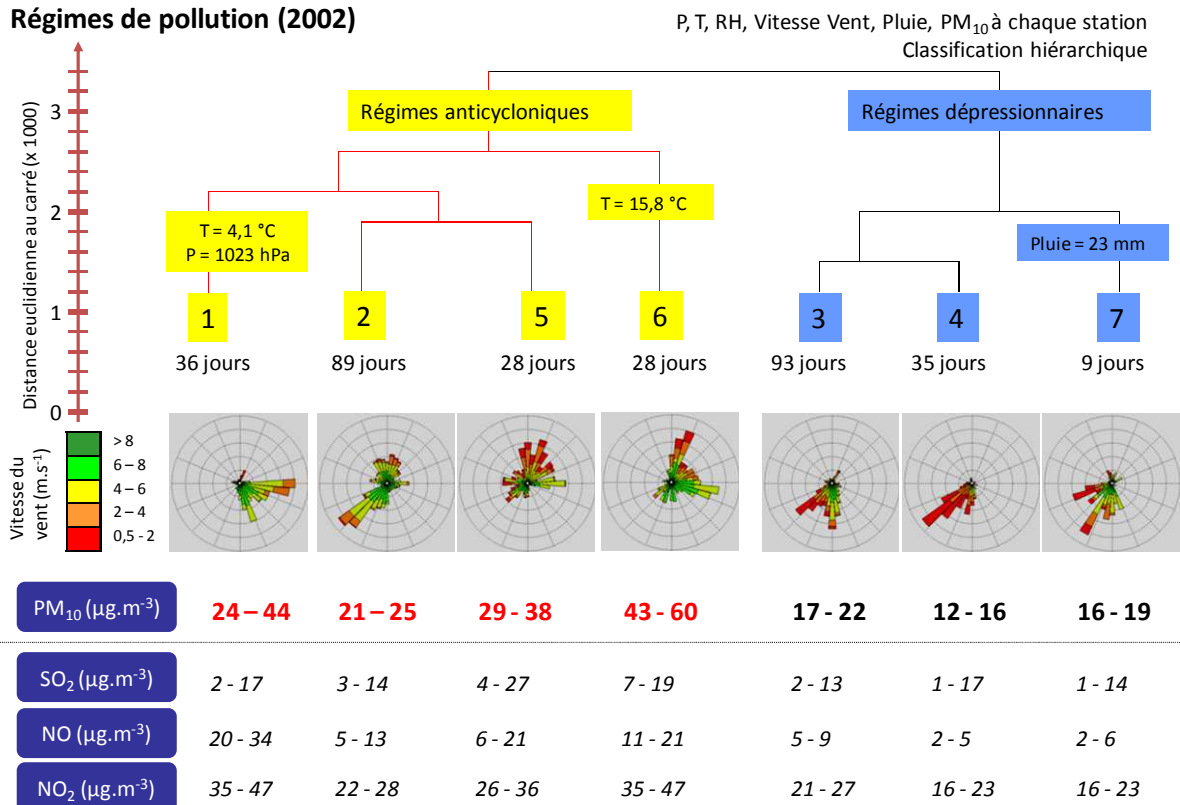


Figure 30 : Résumé des résultats obtenus par HCA concernant les régimes de pollution en PM₁₀ pour l'agglomération de Dunkerque. (Rimetz-Planchon, 2007)

La mise en évidence des deux régimes de pollution dominants a permis de mieux cibler les campagnes de prélèvement des particules. Notre choix s'est porté sur deux sites, le premier est situé au sud de la zone d'activité côtière à Grande Synthe (GS) et le second au nord sur le port (Figure 31).

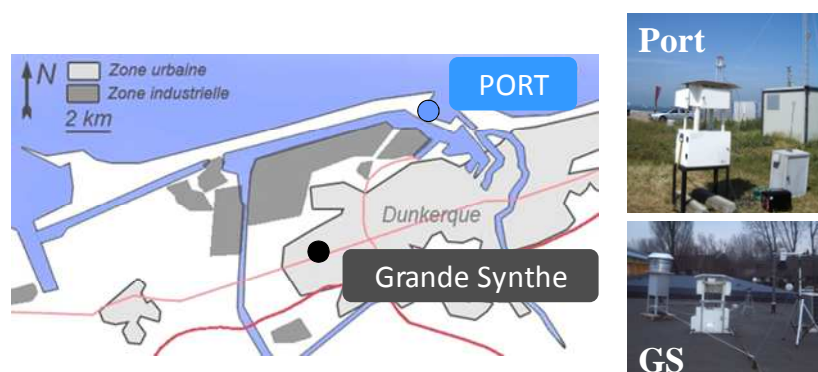


Figure 31 : Localisation des sites de Grand Synthe (GS) et du Port (Iyomoto et al.) (Rimetz-Planchon, 2007)

Le site de Grande Synthe (GS) est situé dans une zone résidentielle en aval de la zone industrielle côtière sous les vents dominants (secteur NNE) en conditions anticycloniques. Le site du port est situé dans la zone portuaire côtière sous les vents dominants (secteur SO) en condition dépressionnaire. La distance entre les deux sites de 2.5 km est à priori peu propice à

l'observation de phénomènes de chimie troposphérique mais permet de réduire la dispersion des émissions de la zone côtière. Les prélèvements ont été effectués par campagnes pendant les deux régimes de pollution identifiés précédemment. Dans la mesure du possible des mesures et des prélèvements simultanés ont été menés pour les deux sites (port et GS). Des prélèvements de longue durée (5h) ont été effectués par impaction à haut débit ($30 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) pour l'analyse des teneurs en éléments, en carbone et en ions dans les fractions granulométriques allant de 0.03 à $10 \mu\text{m}$. Les prélèvements de courte durée (30 minutes) par impaction à bas débit ($10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) ont permis de collecter les particules comprises entre 1 et $10 \mu\text{m}$ pour l'étude des particules individuelles. Les technologies de prélèvement et d'analyse sont détaillées dans la thèse de J. Rimetz-Planchon (2007).

- ***Campagnes estivales 2005 et 2006 – Conditions anticycloniques.***

Deux campagnes d'une semaine, présentant des conditions météorologiques similaires ont été menées en juillet 2005 et juillet 2006. La Figure 32 montre la rose des vents et les rétrotrajectoires des masses d'air pendant la durée de la campagne de 2005.

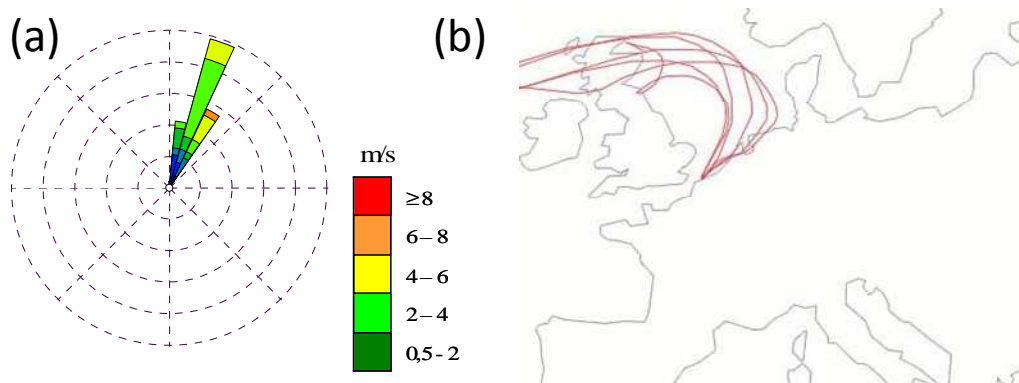


Figure 32 : (a) Rose des vents et (b) rétrotrajectoires des masses d'air à 950 hPa toutes les 6 heures au cours de la campagne estivale en 2005. (Rimetz-Planchon, 2007)

Les concentrations moyennes en PM_{10} mesurées sur le site GS pendant les deux campagnes sont de $35 \pm 13 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. La Figure 33 présente une comparaison de l'évolution des concentrations en éléments mesurés pour les deux sites et pour toute la durée des campagnes estivales 2005 et 2006. Les mesures illustrent sans ambiguïté les contributions des émissions locales en PM_{10} entre le port et GS, notamment en Fe et en éléments traces (K, Rb, Mn et Pb). L'influence marine importante est mise en évidence par la présence, en forte concentration, en Na et Cl. La contribution de la matière particulaire organique (OC) est également importante. Cette matière organique est principalement contenue dans les particules fines ($< 2.5 \mu\text{m}$) avec une faible proportion (10%) de carbone élémentaire (relatif aux suies particulaires). Des

épisodes de pollution de PM_{10} ($> 80 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ont été constatés dans la zone urbaine de GS. Les analyses chimiques des concentrations en certains composés, tels que SO_4^{2-} , Cd, Cu ou encore Pb et présents dans les PM_{10} , montrent des fluctuations entre le jour et la nuit, avec des teneurs plus importantes le jour. Ce phénomène semble être lié à l'effet des cycles de brises de mer/brises de terre. L'influence locale d'un phénomène de brise de mer est un facteur supplémentaire de stagnation des polluants particulaires et gazeux dans l'agglomération.

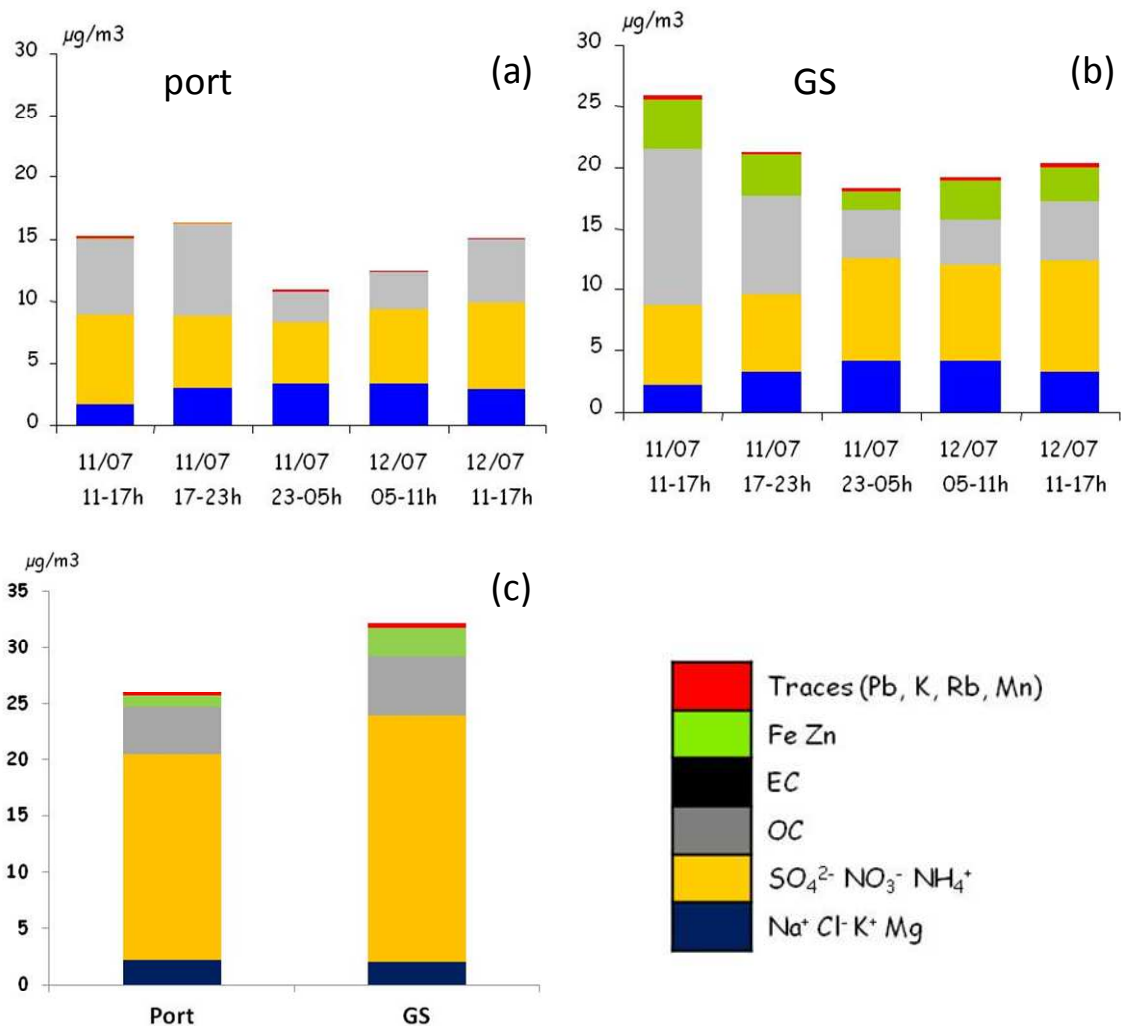


Figure 33 : Evolution des concentrations en éléments entre les deux sites port et GS. (a) évolution des concentrations moyennes journalières pour le port, (b) pour GS pour la campagne 2005. (c) évolution des concentrations moyennes pour la durée de la campagne 2006.

La répartition des éléments analysés par ICP-MS selon les différentes fractions granulométriques des prélèvements effectués à haut débit, montrent que Na^+ , Cl^- et Ca sont majoritaires dans les fractions supermicroniques alors que SO_4^{2-} et NH_4^+ sont plus abondants dans les fractions submicroniques. Les métaux, quant à eux, présentent des contributions

bimodales. Ces résultats sont en accord avec les nombreuses données de la littérature (Cho et al., 2011; Fang et al., 2010; Srivastava and Jain, 2007; Waheed et al., 2011; Witt et al., 2010). Les prélèvements par impaction pour l'étude des particules individuelles ont été effectués avec des temps de collecte courts (30 minutes) afin d'obtenir une bonne dispersion des particules sur les supports. L'analyse combinée par MEB-EDX automatisée et microspectrométrie Raman d'un grand nombre de particules permet d'obtenir la taille (diamètre géométrique), la composition élémentaire et moléculaire des échantillons. La Figure 34 montre les proportions des différents types de particules déterminés à partir de la composition élémentaire mesurée par MEB-EDX automatisée pour les deux sites et pour deux fractions granulométriques collectées durant la campagne 2006. Les résultats montrent une contribution prédominante des particules d'origine marine pour les deux sites, ainsi que la contribution importante en particules riches en métaux (essentiellement Fe, Zn et Pb) pour le site de GS. Les fines particules (< 0.5 µm) collectées à GS sont particulièrement riches en métaux. Ces résultats sont en accord avec les résultats des analyses globales des échantillons.

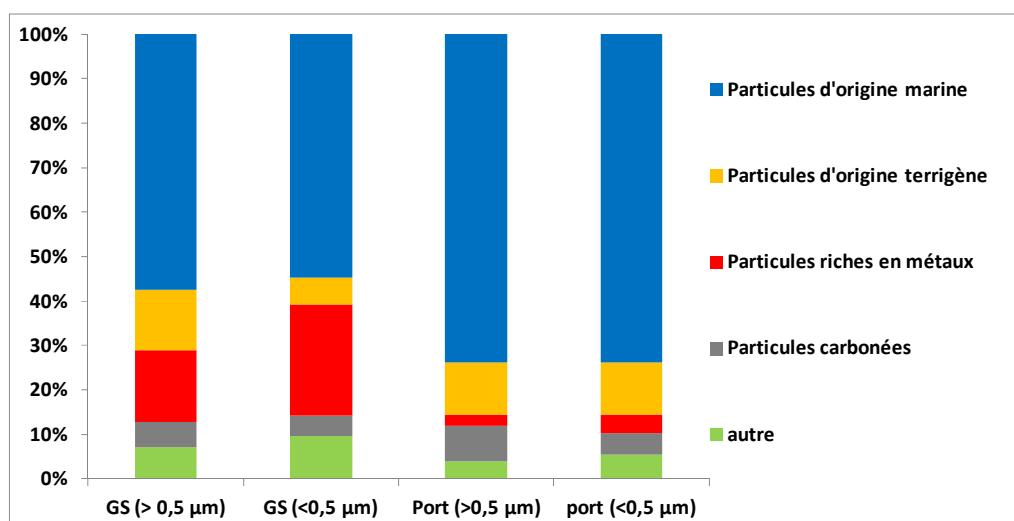


Figure 34 : Proportions des différents types de particules déterminées par MEB-EDX automatisé sur les sites port et GS, pour deux fractions granulométriques (< 0.5µm et > 0.5µm), durant la campagne 2006. (Rimetz-Planchon, 2007)

L'identification des composés par microspectrométrie Raman met en évidence la présence de NaNO_3 solide et deliquescent, NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hématite), $\alpha\text{-FeOOH}$ (goethite), Fe_3O_4 (magnétite), des spinelles, $\alpha\text{-PbO}$ et du carbone (suies) (Figure 35). Les particules présentant des signaux de fluorescence peuvent être attribuées à des particules de minéraux argileux.

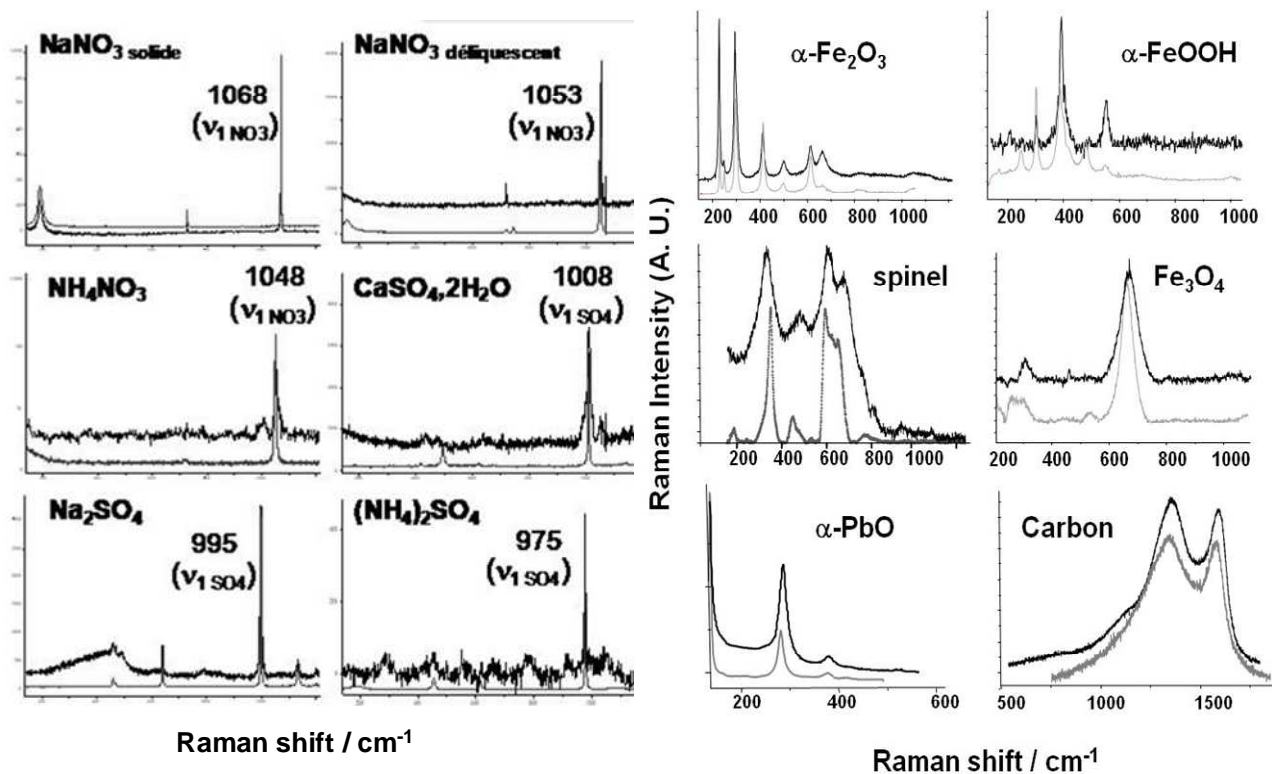


Figure 35 : Spectres Raman des particules prélevées pendant la campagne de l'été 2006. ($\lambda=633\text{ nm}$)

La proportion moyenne des différentes espèces moléculaires identifiées dans les échantillons prélevés au port et à GS est donnée sur la Figure 36. Les particules prélevées au port sont essentiellement composées d'espèces contenant des sulfates (Na_2SO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) et de nitrates (NaNO_3 et NH_4NO_3). Les vibrations de NaCl ne possèdent pas de section efficace en diffusion Raman, NaCl ne présente donc pas de spectre Raman du premier ordre. Les particules prélevées à GS sont riches en oxydes de fer et en nitrates.

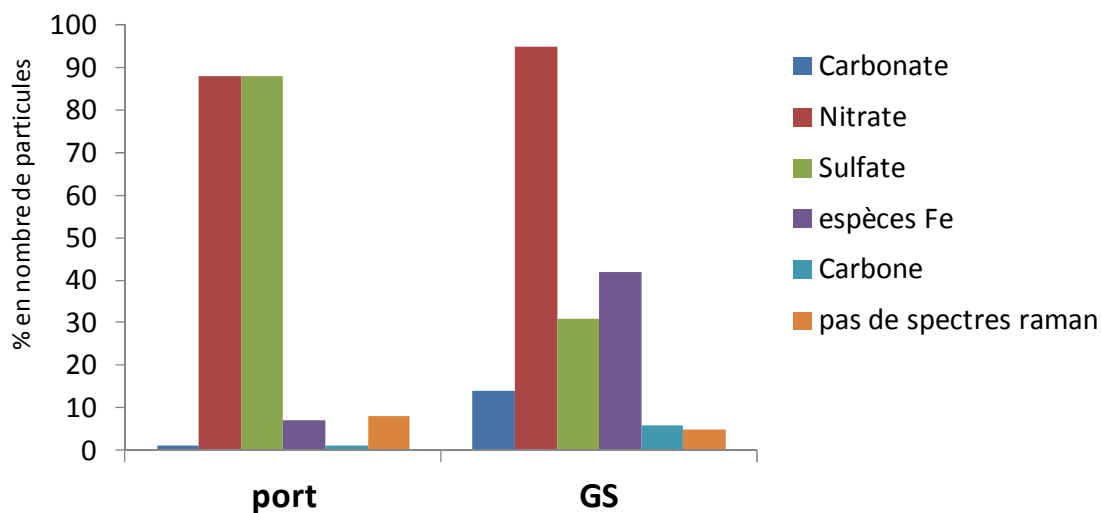


Figure 36 : Proportion (en nombre de particules) des espèces présentes dans les échantillons prélevés au port et à GS pendant la campagne été 2006.

Les analyses combinées par imagerie Raman, imagerie X (MEB-EDX), AFM et ToF-SIMS ont été effectuées sur un grand nombre de particules. La répartition des composés, obtenue par imagerie Raman, met en évidence les mélanges des espèces dans une même particule. Les particules prélevées au port présentent des mélanges internes de sulfates et de nitrates comme le montre par exemple la Figure 37.

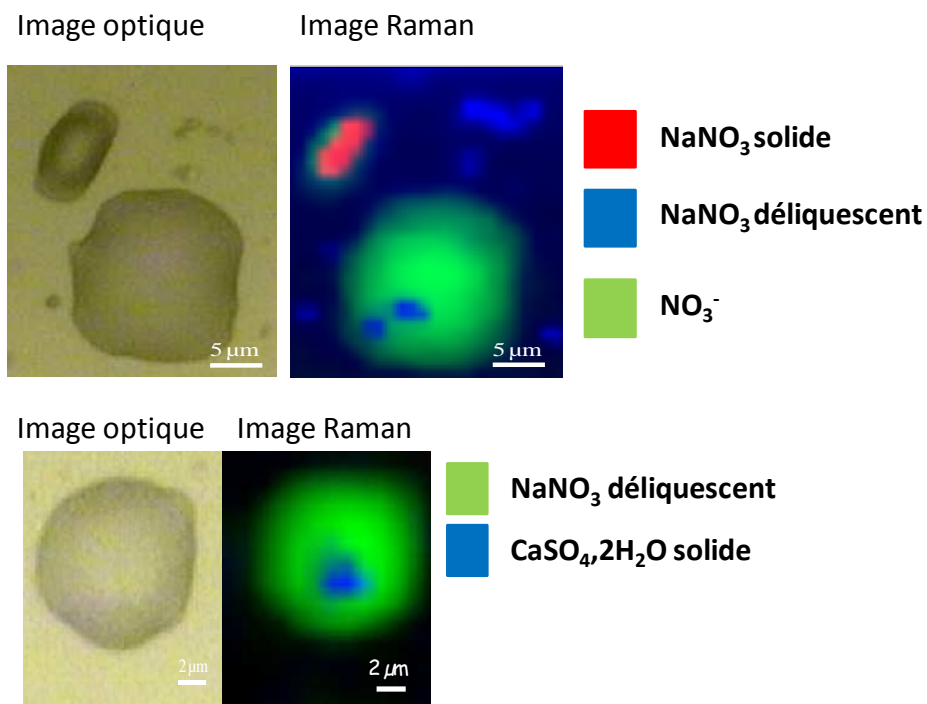


Figure 37 : Images Raman de particules prélevées au port dans la fraction granulométrique 10-2.5 μm montrant la répartition des espèces moléculaires et le mélange interne des particules. ($\lambda=633$ nm)

Les images ToF-SIMS réalisées sur ces mêmes particules révèlent des recouvrements de matières organiques sur les surfaces des particules qui peuvent être attribués à la présence d'acide gras sur des particules d'origine marine (Figure 38).

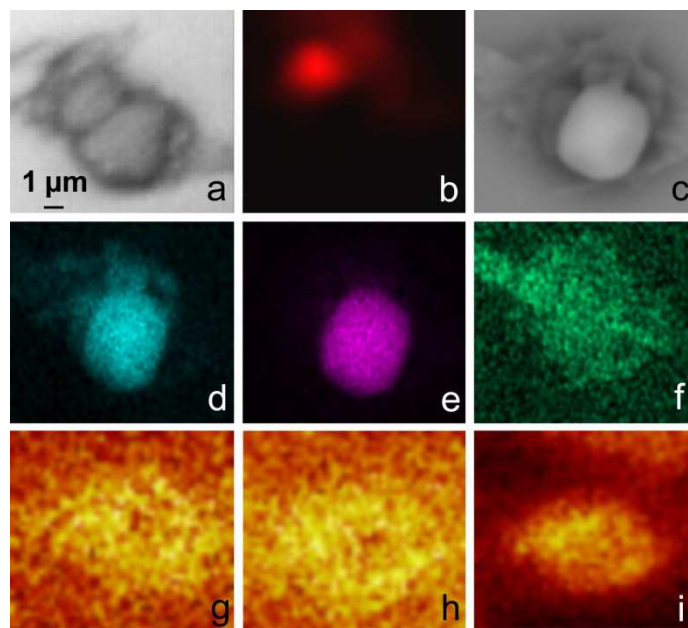


Figure 38 : image optique d'une particule prélevée au port (a) ; image Raman de NaNO_3 (b) ; image électronique (c) ; images X de Na (d) de Cl (e) de S (f) ; images ToF-SIMS de C_2H_5^+ (m/z 29) (g) de C_3H_5^+ (m/z 41) (h) et Mg^+ (m/z 24) (i)

Dans les échantillons prélevés sur le site de GS, nous avons montré la présence importante de particules contenant $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , $\alpha\text{-FeOOH}$, de spinelles ainsi que du carbone (suies) en mélange externe ou interne. Les particules contiennent des mélanges sous forme d'agrégats de particules microniques avec des particules d'origine marine ou terrigènes dans les fractions supérieures à $2.5 \mu\text{m}$ (Figure 39 a). Dans les fractions plus fines, des mélanges internes de particules d'oxydes de fer et de NaNO_3 sont fréquemment observés (Figure 39b). Les particules marines, très hygroscopiques, de diamètre aérodynamique sub- ou supermicronique, recouvertes de matière organique d'origine naturelle ou anthropique, peuvent s'agglomérer avec les fines particules de combustion issues des procédés industriels localisés dans la zone d'étude, et ainsi former des agrégats de composition mixte. La coagulation des particules d'origines industrielle et marine est observée malgré la courte distance entre les deux sites, montrant ainsi une évolution rapide des particules dès leur émission.

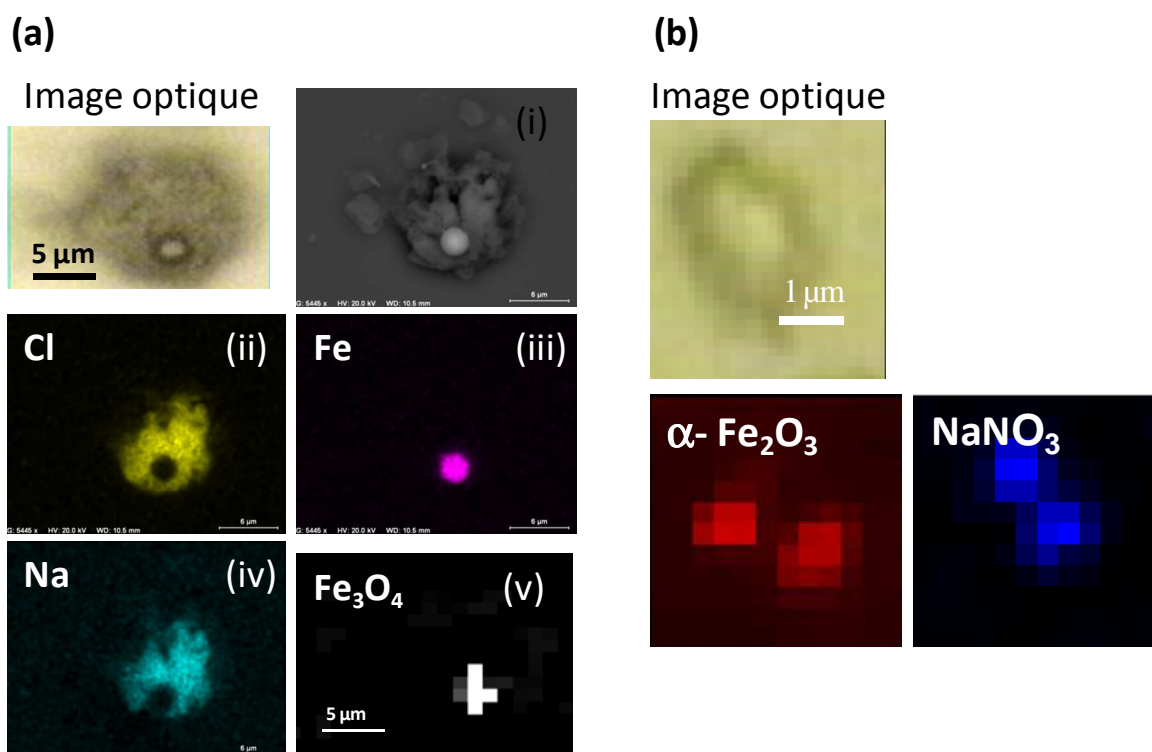


Figure 39 : Exemple de mélanges de particules prélevées sur le site de GS pendant la campagne 2006 (a) agrégat de particules d'oxydes de fer et de NaCl collecté dans la fraction 10-2.5 μm (i) image électronique (ii),(iii) et (iii) images X et (v) image Raman. (b) image optique et Raman d'un mélange dans une particule individuelle collectée dans la fraction 2.5-1 μm.

- **Campagne Hivernale 2006 – Conditions dépressionnaires.**

La seconde campagne a été menée en février 2006 dans des conditions dépressionnaires. Les vents de force et de direction très variables, de NO à SO, ne conduisent pas à un accroissement significatif des concentrations en PM₁₀ entre le Port et GS. L'influence marine est importante à cette saison et peut atteindre jusque 50 % de la masse des PM₁₀ au port en période de tempête. Les aérosols sont également caractérisés par des concentrations majeures en ions et éléments issus des émissions urbaines et du trafic (Ba, Cu, Sb, NH₄⁺, NO₃⁻, Zn, OC et EC) (Figure 40). Leurs concentrations évoluent conjointement sur les deux sites de prélèvements, témoignant d'une pollution à grande échelle et d'un mélange efficace des masses d'air. Les concentrations des espèces typiquement industrielles varient fortement au cours de la campagne en fonction de la direction des vents. Ces concentrations sont cependant nettement inférieures à celles mesurées pendant les campagnes estivales. Les distributions des éléments et des ions en fonction du diamètre aérodynamique des particules révèlent la présence de deux modes comparables à ceux observés pour les campagnes de 2005 et 2006.

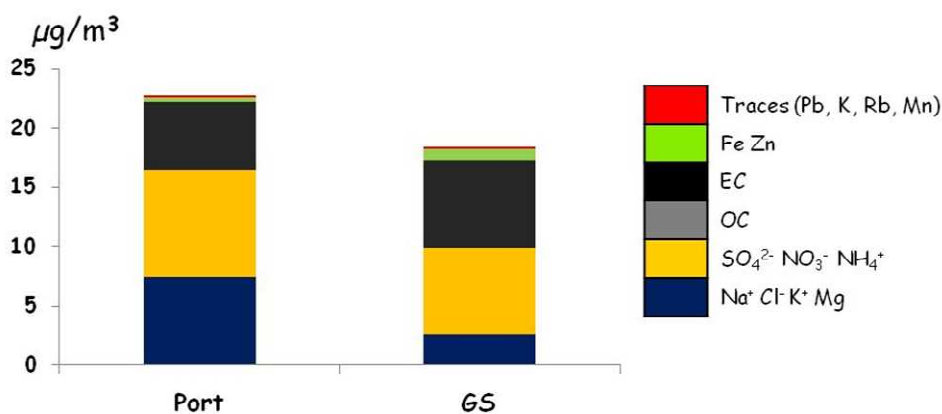


Figure 40 : Composition moyenne des particules prélevées pendant la campagne hiver 2006. (Rimetz-Panchon, 2007)

Quels que soient la campagne et le site de prélèvement, les modes sont identiques pour une même espèce. Les analyses des particules individuelles par MEB-EDX confirment les données des analyses globales et montrent que les particules ne changent pas fondamentalement de composition élémentaire (Figure 41).

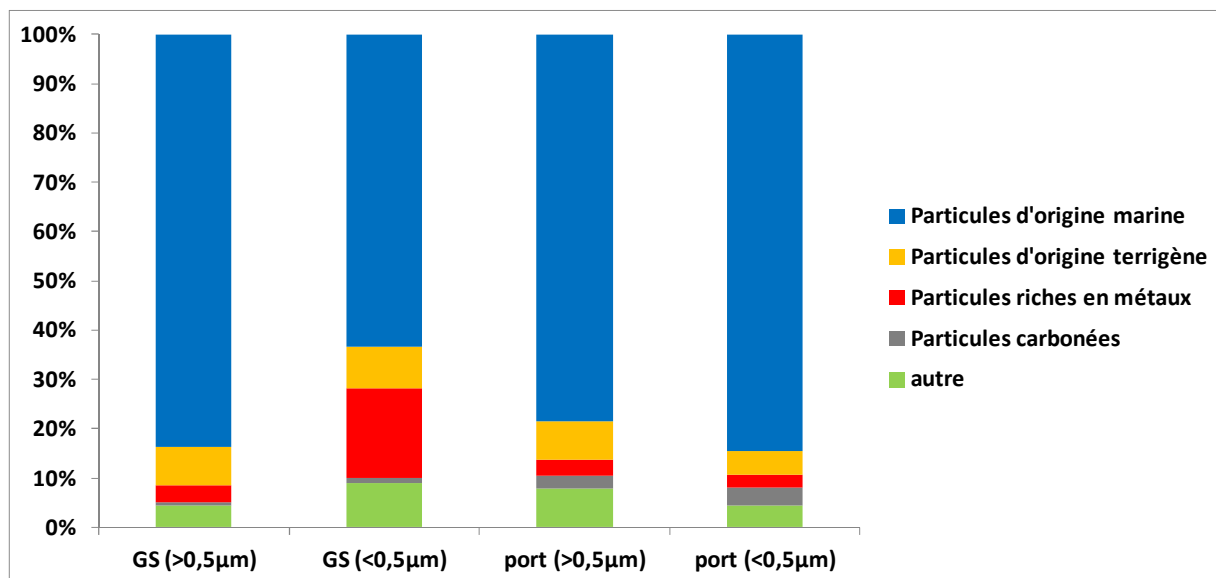


Figure 41 : Proportions des différents types de particules déterminées par MEB-EDX automatisé sur les sites port et GS pour deux fractions granulométriques (< 0.5µm et > 0.5µm) durant la campagne 2006. (Rimetz-Planchon, 2007)

Les espèces moléculaires identifiées dans ces particules sont identiques à celles mises en évidence dans les échantillons des campagnes estivales 2005 et 2006, seules les proportions des différentes espèces changent (Figure 42). Les particules prélevées au port ou à GS sont essentiellement composés de nitrates. Nous pouvons également remarquer que durant la campagne hivernale, les échantillons prélevés sur le site de GS sont nettement moins riches en particules d'oxydes de fer.

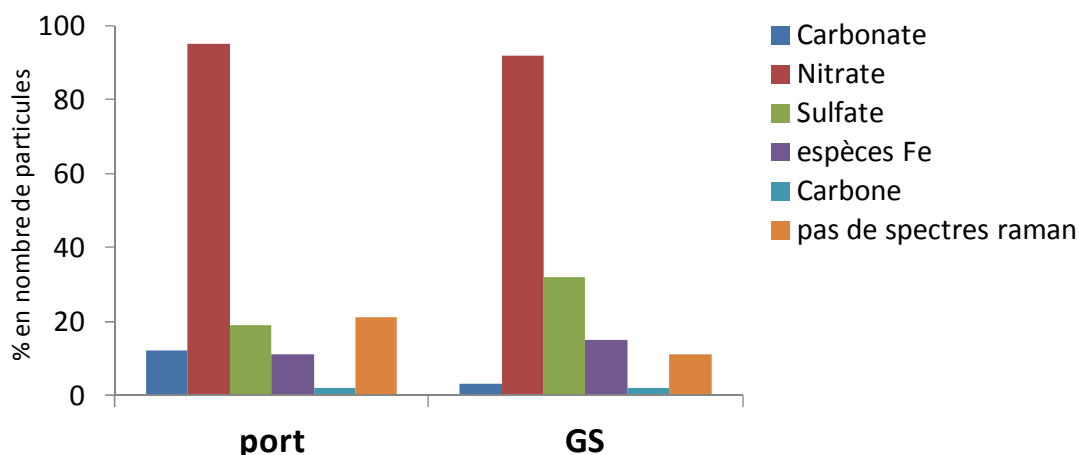


Figure 42 : Proportion (en nombre de particules) des espèces présentes dans les échantillons prélevés au port et à GS pendant la campagne hiver 2006.

Les structures des particules observées par imagerie Raman, imagerie X, ToF-SIMS et AFM pour ces échantillons à l'échelle de la particule individuelle sont identiques à celles décrites précédemment pour les campagnes estivales. Les particules prélevées au port sont essentiellement des mélanges de NaNO_3 avec NaCl et/ou des sulfates (Na_2SO_4 et $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) souvent recouverts d'un film de matière organique. Les particules prélevées à GS contenant du Fe sont toujours en mélange interne avec NaNO_3 . L'évolution rapide des particules sous forme d'agrégat, est également mise en évidence dans les conditions dépressionnaires. L'analyse des particules individuelles est fastidieuse et peu représentative de la matière particulaire. Elle apporte toutefois un éclairage unique sur la chimie hétérogène de l'atmosphère et sur sa complexité. Les résultats de mesure des morphologies et de la spéciation au niveau de la particule individuelle sont des paramètres incontournables pour estimer les risques pour la santé humaine.

Les résultats des travaux ont montré la contribution des activités de la zone industrielle de Dunkerque à la qualité de l'air en zone urbaine en fonction des deux régimes atmosphériques prédominants. Le caractère reproductible des tendances des pollutions particulaires (PM_{10}) de la zone de Dunkerque, en fonction des régimes atmosphériques annuels, confère un pouvoir prédictif de la qualité de l'air et valide la méthodologie d'étude qui pourra être étendue à d'autres zones portuaires industrialisées et peuplées dans le monde. Les travaux ont mis en évidence la complexité de la composition des aérosols collectés à Dunkerque. Leur toxicité dépend alors de la nature, des quantités et de la solubilité des espèces les constituant et de leur état de mélange.

2. PHYSICO-CHIMIE DE PARTICULES D'AEROSOLS DESERTIQUES

Les aérosols désertiques émis par érosion éolienne depuis les zones arides et semi-arides du globe représentent plus de 40% des émissions annuelles d'aérosols troposphériques. Ils peuvent ensuite être transportés sous l'effet des courants atmosphériques à grande distance de leurs zones sources. Dans l'atmosphère, ces particules terrigènes modifient significativement le bilan radiatif terrestre, d'une part en rétrodiffusant et en absorbant le rayonnement solaire (UV-visible), et, d'autre part, en absorbant une partie du rayonnement tellurique (IR). Elles peuvent également affecter les propriétés des nuages, en particulier pour les plus solubles d'entre elles. Elles sont donc un des acteurs majeurs du système climatique. Compte tenu des masses émises, ces aérosols sont également un vecteur important de matière entre continents et océans. Leurs retombées, par voie sèche ou humide, dans les zones océaniques éloignées, constituent des apports significatifs en certains (micro) nutriments (Fe, P...) dans des zones où leur disponibilité est limitée. Les aérosols désertiques subissent également des transformations physico-chimiques (changement de composition chimique et de taille) au cours de leur transport dans l'atmosphère, en particulier lors de leur passage dans des masses d'air contenant des gaz polluants réactifs ou des particules d'aérosols d'origine anthropique. Ces transformations induisent des modifications significatives des propriétés chimiques et optiques de l'atmosphère qui peuvent avoir une influence sur le climat (Formenti et al., 2011), et, lors de retombées, enrichir localement des zones continentales ou océaniques en espèces polluantes (NO_3^- , SO_4^{2-} , ...). Ces poussières sont donc un élément clé du fonctionnement de certains écosystèmes. Enfin, à proximité des zones d'émission, les concentrations très importantes en aérosols désertiques et en leurs produits de transformation, peuvent poser des problèmes de santé publique (Aust et al., 2011; De Longueville et al., 2010; Field et al., 2010; Karanasiou et al., 2012; Strak et al., 2012; Zhu et al., 2008). Les principales zones d'émissions étudiées dans le monde sont les poussières désertiques provenant d'Afrique de l'ouest (Sahara et Sahel) et d'Asie (désert de Gobi) et font l'objet, depuis de nombreuses années, de programmes de recherche internationaux (respectivement AMMA et ACE-Asia). Certaines zones désertiques sont l'objet de l'impact des pollutions anthropiques à longue distance comme c'est le cas, par exemple en Méditerranée de l'Est (Caggiano et al., 2010; Calastrini et al., 2012; Derimian et al., 2006; Formenti et al., 2001a; Hand et al., 2010; Ichoku et al., 1999; Im et al., 2012; Nabat et al., 2012; Piazzola et al., 2012). Les phénomènes atmosphériques sont dynamiques, les changements physicochimiques qui accompagnent la chimie atmosphérique et notamment la chimie des particules

compliquent la compréhension des risques sur le climat et la qualité de l'air. De nombreuses incertitudes sur la physico-chimie des particules individuelles et leur comportement dans l'atmosphère persistent.

Outre la quantification des émissions et des dépôts de particules désertiques, comprendre les processus qui contrôlent leur variabilité de l'échelle événementielle à l'échelle pluriannuelle afin d'évaluer leurs impacts radiatif, géochimique et sanitaire, sont les objectifs des programmes cités ci-dessus. La compréhension de ces phénomènes nécessite la connaissance des processus de transformation physico-chimique des particules d'aérosols, de l'échelle de la masse d'air à celle de la particule individuelle. De nombreuses études sont consacrées à la caractérisation des particules individuelles désertiques et à la description de leur état de mélange (Deboudt et al., 2012; Geng et al., 2009; Hand et al., 2010; Huang et al., 2010; Kim and Park, 2012; Kim et al., 2012; Ma et al., 2012; Moffet et al., 2012; Naoe et al., 2012; Rodriguez et al., 2012; Song et al., 2012; Weinbruch et al., 2012). La taille, la morphologie, la composition chimique (élémentaire et moléculaire) et l'hétérogénéité des particules sont des paramètres clés, à l'échelle micro ou submicrométrique, qui gouvernent les propriétés physico-chimiques macroscopiques des particules dans l'atmosphère. La caractérisation des poussières désertiques à l'échelle de la particule individuelle permet de mieux comprendre comment les émissions anthropiques interagissent avec ces poussières d'origine naturelle.

Ma contribution à l'étude de la physico-chimie des particules désertiques a concerné la caractérisation de particules individuelles prélevées dans le désert du Negev, à différentes périodes. Le site de prélèvement est impacté par les sources locales de pollution, les masses d'air provenant d'Europe et les aérosols désertiques du Sahara et de la péninsule Arabe. Ces études ont été menées dans le cadre d'un projet Européen (Aerosol Radiation and Chemistry Experiment). Une seconde étude a concerné la description des transformations chimiques et des états de mélange des particules individuelles collectées en Corée du Sud et provenant du Nord de la Chine et de Mongolie. Ces travaux ont été menés dans le cadre de programmes internationaux en collaboration avec un laboratoire Coréen (PHC Star et NRF-CNRS).

2.1. Particules d'aérosols du désert du Negev.

Ces travaux menés avec F. Adams du MiTAC (Université d'Anvers) et W. Maenhaut (Université de Gand) ont fait l'objet d'une étude réalisée pendant mon stage post doctoral. Le projet ARACHNE (Aerosol RADIation and CHEMistry Experiment) mené entre 1995 et 2003 avait pour principal objectif de caractériser les sources, les propriétés optiques, physiques et

chimiques des aérosols, ainsi que de comprendre leur impact sur le climat du bassin Méditerranéen. En effet, de nombreux travaux (Andreae et al., 2002; Derimian et al., 2006; Formenti et al., 2001a; Gerasopoulos et al., 2003; Ichoku et al., 1999; Israelevich et al., 2003; Kocak et al., 2009; Kocak et al., 2012; Querol et al., 2009) ont montré que la partie Est du bassin Méditerranéen se caractérisait par des concentrations élevées en aérosols troposphériques, principalement originaires de la pollution provenant d'Europe et des poussières désertiques provenant d'Afrique du Nord, du Sinai et d'Arabie Soudite. Le désert du Negev étant un site relativement distant des sources de pollutions locales, Andreae et al (2002) attribuent la pollution particulaire observée dans cette région aux émissions anthropiques d'Europe centrale et d'Europe de l'Est transportées sur de longues distances. Plusieurs campagnes de prélèvement ont été réalisées dans le cadre du programme ARACHNE incluant deux campagnes dédiées à la caractérisation de la composition chimique des particules et des gaz traces, en été 1996 (Formenti et al., 2001b; Maenhaut et al., 1999) et au printemps 1997 (Ichoku et al., 1999). Mes travaux, complémentaires de ces études, ont consisté à caractériser la composition chimique et la taille des particules individuelles par microscopie électronique analytique.

Les échantillons ont été prélevés dans le désert du Negev à Sede Boker (30°51'N, 34°47'E, altitude 470 m) (Figure 43) durant l'été 1996 (ARACHNE 96) et le printemps 1997 (ARACHNE 97). En accord avec les analyses globales (Ichoku et al., 1999 ; Formenti et al., 2001), seuls les échantillons, prélevés durant les jours représentatifs des conditions météorologiques et de pollution dominantes dans la région, ont été sélectionnés pour l'analyse des particules individuelles, soient les 22, 23, 29 juin et les 4 et 7 juillet pour la campagne d'été et les 21, 26, 27 février et les 1 et 6 mars pour la campagne de printemps/hiver. Les 23 juin, 4 juillet et 1^{er} mars sont caractérisés par des niveaux particulièrement importants de pollution particulaire (Formenti et al., 2001). Les conditions météorologiques détaillées et les niveaux de polluants mesurés durant ces campagnes de prélèvement sont donnés dans la référence Sobanska et al. (2003). Les prélèvements ont été réalisés pendant la journée à l'aide du système de filtration séquentiel « Gent stacked filter unit sampler » (Hopke et al., 1997; Maenhaut et al., 1996) qui permet de séparer, par impaction, les particules en deux fractions granulométriques : de 2 à 10 µm pour la fraction grossière et < 2µm pour la fraction fine.

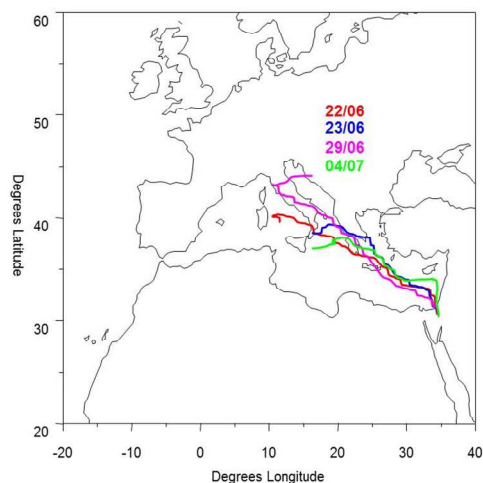


Figure 43 : Localisation du site de prélèvement des particules dans le désert du Negev (Israelevich et al.). Sede Boker ($30^{\circ}51'N$, $34^{\circ}47'E$, altitude 470 m).

Les particules ont été collectées sur des filtres nucléopores pour l'analyse par microscopie électronique à balayage automatisée (MEB-EDX automatisée) et sur des grilles de cuivre pour l'analyse par microscopie électronique à transmission (MET-EDX). Les rétrotrajectoires des masses d'air à 960 hPa, calculées sur 5 jours avant leur arrivée à Sede Boker pour les deux campagnes, sont données sur la Figure 44.

Les données de composition élémentaire et de granulométrie obtenues par MEB-EDX automatisé ont été traitées par classification hiérarchique suivant la procédure décrite dans Sobanska et al. (2003). Onze classes de particules ont été identifiées sur la base de la composition élémentaire des particules individuelles. Les résultats obtenus ont été corrélés à la composition chimique de l'atmosphère au moment du prélèvement ainsi qu'aux conditions météorologiques (rétrajectoires des masses d'air) ce qui a permis d'identifier les corrélations entre les sources locales ou de longue distance, la composition chimique et la distribution granulométrique des particules (Sobanska et al., 2003).

campagne ARACHNE 1996



campagne ARACHNE 1997

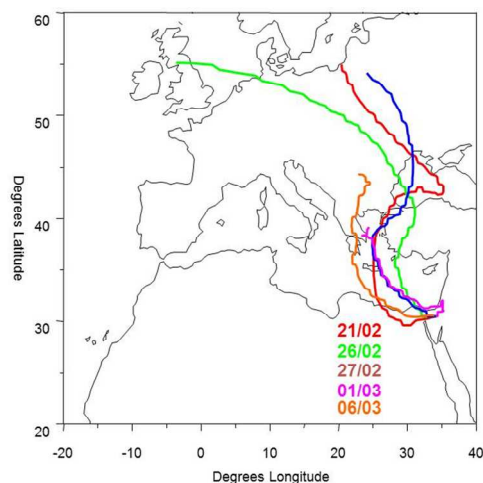


Figure 44 : Trajectoires des masses d'air arrivant sur le site de Sede Boker pendant les jours de prélèvement des campagnes ARACHNE 96 et 97 et calculées pour 5 jours à 960 hPa. (German Weather Service).

Comme attendu, les particules minérales d'origine naturelle incluent principalement les alumino silicates, la calcite et le gypse qui sont les particules dominantes dans les fractions supermicroniques de tous les échantillons collectés. La seconde source de particules naturelles est d'origine marine. Les particules sont caractérisées par la présence de NaCl, MgCl₂ et KCl. La composition des particules individuelles d'origine anthropique dépend du type de pollution (locale et/ou régionale vs transport à longue distance). Les particules de sulfates secondaire ((NH₄)₂SO₄) identifiés à Sede Boker résultent du processus de conversion gaz-particule comme observé précédemment en Méditerranée (Ganor et al., 2000; Luria et al., 1996 ; Graham et al., 2004) et proviennent d'un transport à longue distance, en accord avec les résultats de Formenti et al. (2001). En revanche, les particules contenant des métaux (Pb et Zn) et du phosphore proviennent de sources industrielles de pollution locale ou régionale. Les particules minérales riches en soufre (du type Ca-S ou Na-S) sont le résultat de la transformation chimique des poussières minérales ou des sels marins lors de leur passage dans des masses d'air polluées contenant du H₂SO₄ et/ou SO₂, principalement d'origine industrielle. Ces mécanismes de transformation, bien connus (Cwiertny et al., 2008; Finlayson-Pitts, 2009; Krueger et al., 2004; Krueger et al., 2005; Laskin et al., 2005; Usher et al., 2003), sont des phénomènes se produisant localement. Les sulfates secondaires, les particules d'origine industrielle et les particules enrichies en soufre ont été identifiées dans les fractions submicroniques.

Les échantillons prélevés pendant la campagne d'été sont essentiellement composés de poussières minérales et de sulfates secondaires alors que les échantillons prélevés pendant la

campagne de printemps se caractérisent par une forte proportion en particules d'origine marine et industrielle.

Les investigations en microscopie électronique à transmission (MET) et micro diffraction en aire sélectionnée (SAED) ont permis de relier la composition minéralogique des particules (identification des phases cristallines) à leur source et notamment d'identifier les particules issues des activités anthropiques (Sobanska et al., 2002). Cette caractérisation, à l'échelle de la particule, a été nécessaire à la compréhension des transformations chimiques des particules d'aérosols les plus fines opérant lors de leur transport sur des longues distances, en particulier pour mieux comprendre la formation des sulfates secondaires. Sachant que ces particules secondaires sont extrêmement sensibles à l'action du faisceau d'électron, des modèles chimiques de laboratoire ont été nécessaires pour aider à l'interprétation des clichés de diffraction électronique.

Sur la base des clichés de diffraction, les particules de sulfates secondaires ont été identifiées comme étant des particules de sulfate d'ammonium sous la forme de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (mascagnite) (Figure 45a) et de $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (letovicite). Ces résultats sont en accord avec la modélisation de la composition des particules dans le système $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ développé par Colberg et al. (2003) qui a prédit la prédominance de particules solides de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ dans les aérosols en région Méditerranée (Colberg et al., 2003).

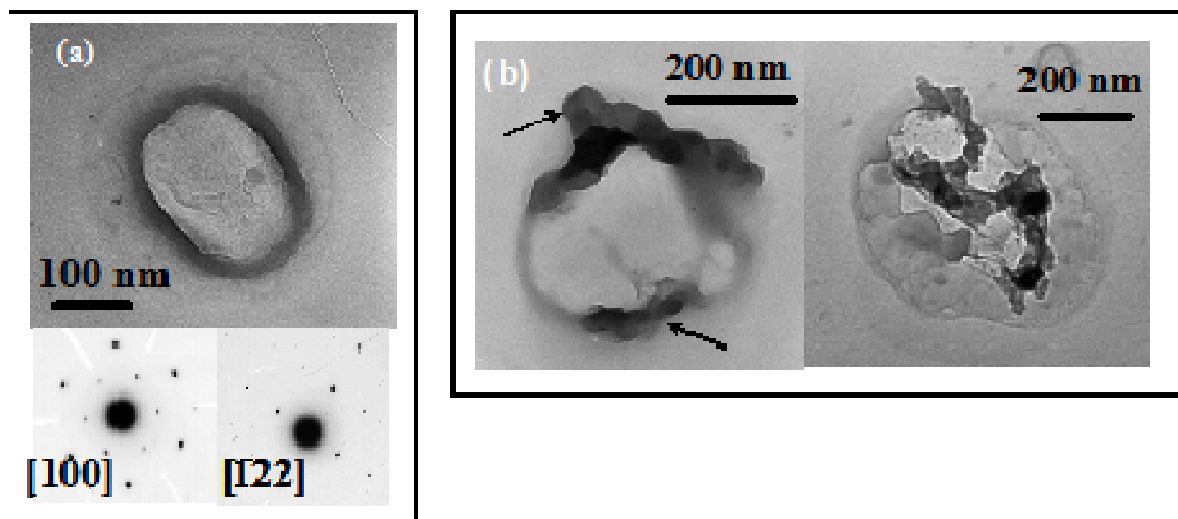


Figure 45 : Images MET de particules d'origine anthropique (a) sulfate secondaire $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ identifié par diffraction électronique (b) images MET de mélanges caractéristiques de sulfates secondaires et de suies.

Les particules de sulfates secondaires sont souvent observées en mélange interne avec des particules d'origine anthropique telles que des suies (Figure 45b) et/ou des métaux.

La microscopie électronique à transmission a permis de mettre clairement en évidence les processus de conversion chimique des poussières minérales ou des sels marins identifiés dans les échantillons prélevés à Seder Boker pendant les deux campagnes. La transformation des particules de carbonate de calcium (calcite) en particules de sulfate de calcium est le principal processus de transformation des poussières minérales identifiées dont un exemple représentatif est montré sur la figure 46. L'analyse EDX d'une particule de calcite incomplètement transformée en sulfate, montre que le ratio Ca/S décroît du centre vers l'extérieur de la particule (Figure 46 b et c), indiquant un enrichissement en S de la surface de la particule et une passivation de la surface en accord avec les travaux précédents (Usher et al., 2003). Les clichés de diffraction électronique permettent d'identifier des particules composées de sulfate de calcium hémihydrate (bassanite $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) (Figure 46d) et de la forme tétragonale anhydre $\gamma\text{-CaSO}_4$ (Figure 46e). Le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), qui est la forme du sulfate de calcium la plus stable thermodynamiquement et d'origine naturelle, est peu identifié dans les échantillons et, lorsqu'il est présent, se caractérise par une morphologie en aiguille typique (Figure 46f). La formation de la bassanite et de son produit de déshydratation sous vide, $\gamma\text{-CaSO}_4$, a été confirmée par des expériences de laboratoire sur des particules modèles et démontre des processus de chimie hétérogène atmosphérique.

Les particules collectées sous les masses d'air marines contiennent essentiellement Na, Cl et S. Des cristaux de NaCl (halite) de forme cubique et de taille comprise entre 1 et 2,5 μm sont identifiés par MET-EDX et diffraction électronique. Mg, Ca and K sont des éléments minoritaires identifiés en EDX dans les cristaux d'halite. La plupart des particules de sels marins sont sous la forme d'agrégats composés de Na, Ca, Mg, K, Cl et S en diverses proportions. Trois types d'agrégats caractéristiques contenant Na ont été identifiés par MET-EDX dans les échantillons et traduisent les processus de transformation et de vieillissement des particules d'origine marine : (i) des particules rectangulaires de taille supérieures à 2 μm contenant majoritairement Na et S ont été attribuées à une forme métastable de sulfate de sodium Na_2SO_4 (III), (ii) des particules cubiques de NaCl associées à des aiguilles de Na_2SO_4 (I) et (iii) des particules de forme sphérique, de diamètre géométrique apparent variant entre 1 et 3,5 μm , en mélange interne identifié comme un mélange de NaCl, Na_2SO_4 et de NaNO_3 résultant de la réaction hétérogène de NaCl avec les oxydes de soufre et d'azote atmosphériques (Finlayson-Pitts and Hemminger, 2000; Rossi, 2003).

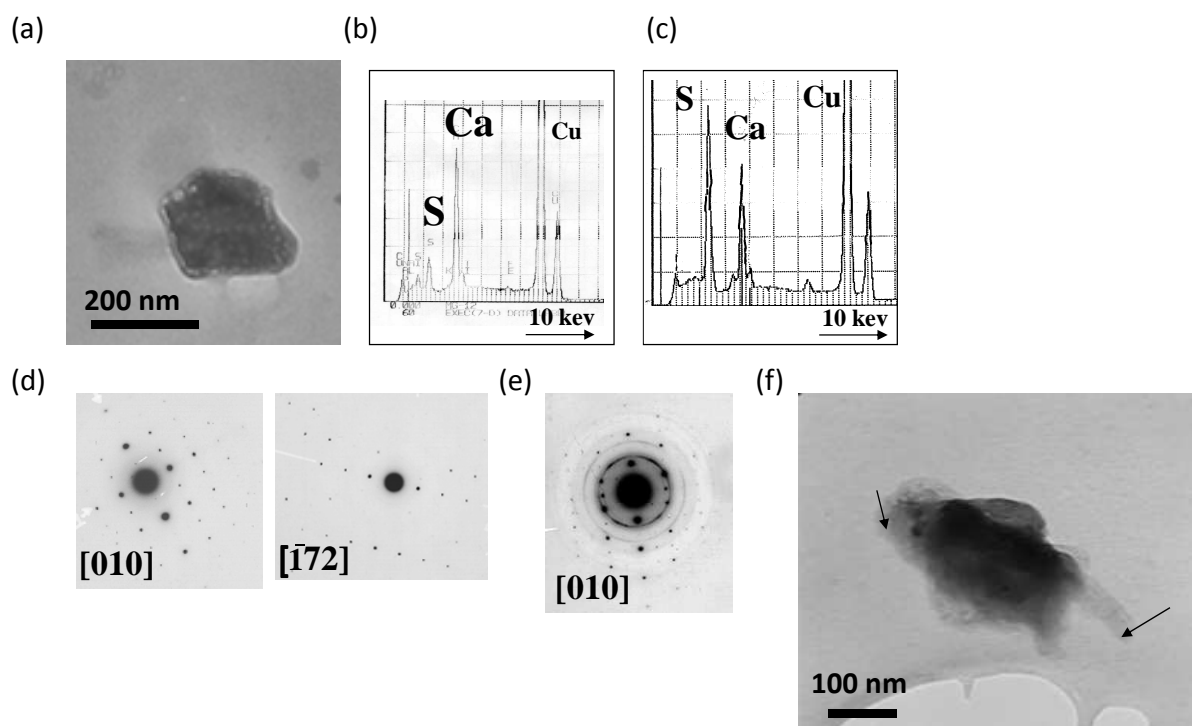


Figure 46 : (a) images MET d'une particule de calcite incomplètement transformée en sulfate de calcium, caractéristique des particules Ca-S collectées à Sede Boker (b) analyse EDX du centre de la particule (c) analyse EDX de l'extérieur de la particule (d) clichés de diffraction électronique de la bassanite ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) (e) clichés de diffraction électronique de la forme tétragonale de CaSO_4 (f) particules de gypse (indiquées par les flèches) en agglomération avec une particule de calcite.

La formation des particules de sulfate de sodium résulte de la réaction des gouttelettes de sels marins avec des polluants atmosphériques $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ et est caractérisée par la diminution de la teneur en Cl dans les particules (Rossi, 2003). Cette réaction est fortement dépendante des conditions atmosphérique d'humidité relative et peut être plus ou moins complète comme l'attestent les différentes formes de particules identifiées dans nos échantillons. La formation de la phase Na_2SO_4 (III) plutôt que de la forme thermodynamiquement stable (V) s'explique par l'évaporation des gouttelettes de solution saturée de Na_2SO_4 , qui a pu se produire lors de l'échantillonnage des particules ou qui a été induite par les conditions de vide de la chambre échantillon du MET. Elle atteste d'une réaction en phase liquide plutôt qu'une réaction en phase solide. La transformation de NaCl à partir d'un noyau solide et/ou proche de la déliquescence se traduit, comme le montre la Figure 51, par une diminution de la quantité de Cl alors que la teneur en S augmente du centre vers l'extérieur de la particule. Les clichés de diffraction électronique montrent clairement la formation de Na_2SO_4 (I), qui est la forme hexagonale, métastable à température ambiante, mais stabilisée par les impuretés telles que Mg, K ou Ca comme montré précédemment par Posfai et al. (1995). Parfois, les aiguilles observées en périphérie de la particule de NaCl sont identifiées par diffraction électronique

comme étant des cristaux de glauberite ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$) et/ou d'anhydrite (CaSO_4), même si elles contiennent toutes du Na, Ca et S. Ces diverses variétés de structure cristallines observées sont dépendantes du ratio Na/Ca. La conversion du NaCl en nitrate (NaNO_3) est un processus de chimie hétérogène atmosphérique complexe gouverné par la teneur en oxydes d'azote et par les conditions d'humidité relative atmosphérique (Finlayson-Pitts, 2009; Gard et al., 1998; Gibson et al., 2006; Rossi, 2003). L'observation, au niveau des particules individuelles, du mélange interne $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaNO}_3$ résulte de la formation hétérogène mixte nitrate/sulfate en atmosphère humide comme cela a été observé en laboratoire (Mamane and Gottlieb, 1992). Les particules de sulfate de sodium sont majoritaires dans les échantillons prélevés au printemps à Sede Boker. Les processus de conversion conduisant à la formation de Na_2SO_4 et identifiés dans ces travaux, sont similaires à ceux observés dans des échantillons de particules prélevés en Atlantique Nord et dans le Pacifique (Murphy et al., 1998a; Murphy et al., 1998b; Posfai et al., 1995; Posfai and Buseck, 2010; Posfai et al., 1998).

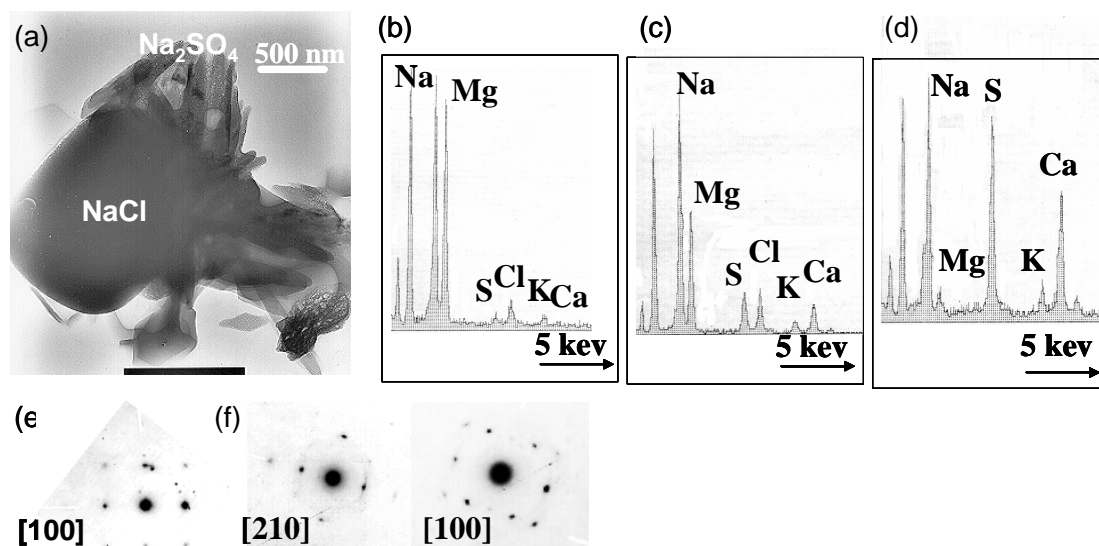


Figure 47 : Mise en évidence de la formation de sulfate marin secondaire – (a) photo MET d'une particule de NaCl d'origine marine (cube central) partiellement transformée en Na_2SO_4 (aiguilles) (b) analyse élémentaire du centre de la particule de NaCl (c) analyse de la périphérie de NaCl (d) analyse d'un cristal de sulfate mixte Ca/Na (e) cliché de diffraction électronique de NaCl (f) clichés de diffraction électronique de Na_2SO_4 (I)

Les résultats obtenus lors de ces travaux ont montré l'apport indéniable de la microscopie électronique à transmission pour caractériser la composition chimique et les phases cristallines des particules les plus fines mais également pour étudier les processus de transformation chimique des particules individuelles. Néanmoins cette technique, nécessitant de long temps d'analyse et impliquant l'étude en parallèle de particules modèles de

laboratoire pour anticiper le phénomène de déshydratation des particules induit par le vide, ne peut s'appliquer qu'à un nombre restreint d'échantillons et reste complémentaire des techniques d'analyse globale des particules.

2.2. Particules d'aérosols d'Asie.

Ces travaux ont été menés en collaboration avec le Prof. C. U Ro (INHA University, Seoul, Korea) reconnu pour ses compétences en analyse de particules individuelles par microscopie électronique analytique, dans le cadre des programmes PHC-STAR et NRF-CNRS.

La Chine, le Japon et la Corée sont régulièrement impactées par des émissions de poussières désertiques provenant des déserts du Nord de la Chine et de Mongolie et posant, entre autres, des problèmes sanitaires (Figure 48). En Corée, ces émissions peuvent atteindre $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ lors des tempêtes de poussières se produisant au printemps. Le projet de recherche collaboratif a pour but de mieux comprendre la chimie hétérogène des micro- et nanoparticules atmosphériques désertiques, par les techniques complémentaires de microscopie électronique automatisée et imagerie Raman. Les objectifs visés sont (1) de déterminer la composition élémentaire et moléculaire des poussières désertiques ; (2) de déterminer l'état de mélange de ces particules ; (3) de mieux comprendre les processus physico-chimiques de transformation des poussières désertiques qui ont pu se produire lors de leur séjour dans l'atmosphère et en particulier lors de leur passage dans les masses d'air polluées. Seule la combinaison de la microscopie électronique analytique et de la microspectrométrie Raman permet d'obtenir une caractérisation physico chimique complète des particules individuelles (Sobanska et al., 2012).

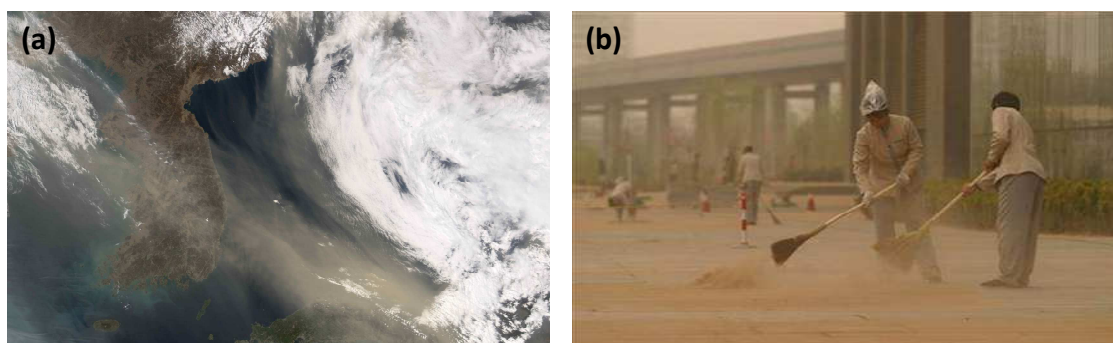


Figure 48 : (a) image satellite d'un épisode de poussières désertiques sur la Corée du sud (b) Jour de tempête de sable à Beijing.

Des poussières ont été collectées dans la zone urbaine d'Incheon (37,45° N, 126,73° E) (Figure 49) à 20 m de hauteur en mars 2007 par l'équipe du prof. Ro (INHA university), avant (S1), pendant (S2) et après (S3) un événement de tempête de sable modéré provenant du Nord de la Chine. Les rétrotrajectoires des masses d'air et les niveaux de concentration particulaire (PM₁₀) mesurés dans l'atmosphère durant les jours de prélèvement sont indiqués dans la Figure 50. Les particules atmosphériques ont été prélevées par impaction en cascade selon deux fractions granulométriques (1-2,5 µm et 2,5-10 µm) sur des grilles MET adaptées à l'analyse de particules individuelles par les deux techniques (Godoi et al., 2006; Maskey et al., 2010).



Figure 49 : Localisation du site de prélèvement à Incheon (Corée, 37,45° N, 126,73° E).

Les micro analyses des particules individuelles ont été réalisées dans le cadre du post doctorat de H. Hwang, à Incheon pour l'analyse par MEB-EDX automatisée et au LASIR pour l'analyse en microspectrométrie Raman automatisée. Les mêmes particules des mêmes échantillons ont été analysées par les deux techniques après relocalisation précise des échantillons sur les deux appareils. Les concentrations en éléments des particules individuelles obtenues par MEB-EDX ont été déterminées à partir des intensités des spectres de rayons X par une méthode de simulation des spectres mise au point par le Professeur Ro (Ro et al., 2004; Ro et al., 2003; Ro et al., 1999; Ro et al., 2000). A partir de la composition élémentaire des particules, il est alors possible de corrélérer entre eux les éléments et de déterminer des classes de particules. L'analyse en mode automatisé permet également, grâce au traitement de l'image MEB, d'obtenir le diamètre géométrique de chaque particule. Les images Raman ont été traitées par la méthode de résolution de courbe (MCR) permettant d'obtenir la composition moléculaire et la distribution de chaque espèce dans les particules individuelles. L'analyse par

MEB-EDX étant réalisée sous vide, les particules ont été d'abord analysées par microspectrométrie Raman dans des conditions *in situ*. Les conditions de prélèvement et la méthodologie analytique sont détaillées dans la référence Sobanska et al. (2012).

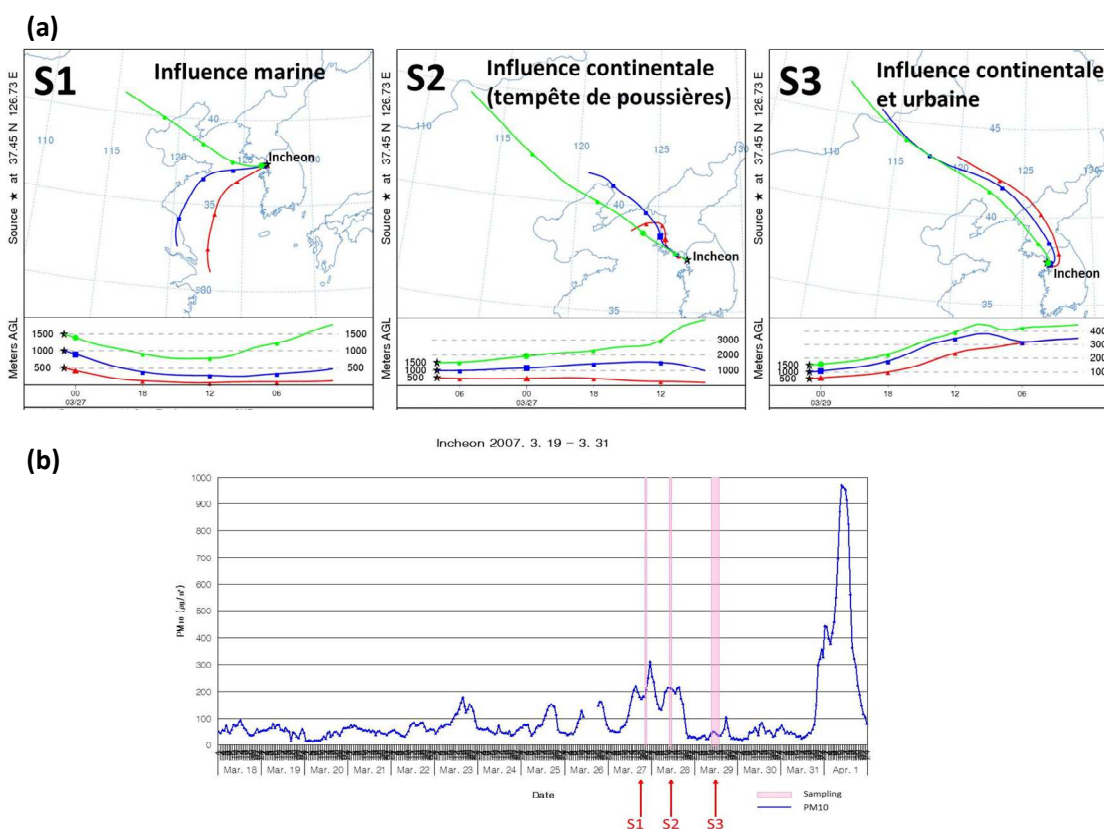


Figure 50 : (a) Rétro-trajectoires des masses d'air (à 500, 1000 et 1500 m AGL) passant au-dessus d'Incheon pendant la période d'échantillonnage (calculs avec le modèle HYSPLIT – NOAA – <http://www.arl.noaa.gov/>) (b) Niveaux de pollution particulaire mesurés entre le 18 mars et le 1^{er} avril 2007 à Incheon et dates de prélèvements pour S1, S2 et S3.

Pour les échantillons S1 à S3, la combinaison MEB-EDX et micro Raman a permis d'identifier 4 types de particules correspondant à (i) des poussières minérales provenant des envolées de sols (62% des particules), (ii) des poussières minérales transformées (7%), (iii) des sels marins transformés (9%) et (iv) des agrégats de sels marins et de particules de sol (22%). Les compositions élémentaire et moléculaire pour chacun des types de particules ont été déterminées. Les types de particules identifiées grâce à la combinaison de l'analyse élémentaire et moléculaire sont en accord avec les trajectoires des masses d'air et les travaux précédents (Kang et al., 2009; Kim et al., 2009; Ro et al., 2005).

La combinaison des techniques de micro analyse élémentaires (MEB-EDX automatisé) et l'imagerie moléculaire (Raman) pour l'étude des mêmes particules s'est révélée particulièrement efficace pour décrire les états de mélange interne des particules. Parmi les 92

particules analysées, 53% sont en mélange interne, c'est-à-dire que dans une même particule deux ou plusieurs espèces moléculaires sont présentes simultanément. Ainsi, nous avons mis en évidence des mélanges de particules « non réagies » incluant le mélange de particules minérales et/ou de sels marins qui résultent de l'agrégation de particules naturelles lors de leur transport. Ce type d'agrégats représente 15% des particules analysées. Des particules, partiellement ou totalement transformées chimiquement ont été identifiées. Elles sont le produit de la réaction hétérogène atmosphérique de particules minérales ou marines avec des polluants atmosphériques tels que NO_x ou SO_y. La réaction est fortement dépendante des conditions de pollution locales et des conditions météorologiques. Par exemple la Figure 51 montre une particule de CaCO₃ (calcite) en mélange avec CaSO₄ inclus dans une gouttelette de Ca(NO₃)₂ déliquescent. Le carbonate et le sulfate de calcium ont été clairement mis en évidence par l'analyse élémentaire alors que le nitrate de calcium, en surface n'a été identifié que grâce à l'imagerie Raman. Une proportion de 33 % des particules analysées contient des nitrates et/ou des sulfates et 80% d'entre elles contient uniquement des nitrates. Ceci montre que la formation de particules de nitrates secondaires est favorisée dans les conditions météorologiques du prélèvement.

Enfin, le mélange de particules d'aluminosilicates avec soit des nitrates, soit des sulfates, est le résultat d'une coalescence et/ou agrégation dans l'atmosphère d'espèces solubles ou deliquescentes telles que NaNO₃, Ca(NO₃)₂, CaSO₄, Na₂SO₄ sur des noyaux solides de particules insolubles de sol. Une proportion de 14% des particules contenant des aluminosilicates a été identifiée en mélange interne avec des nitrates et/ou des sulfates.

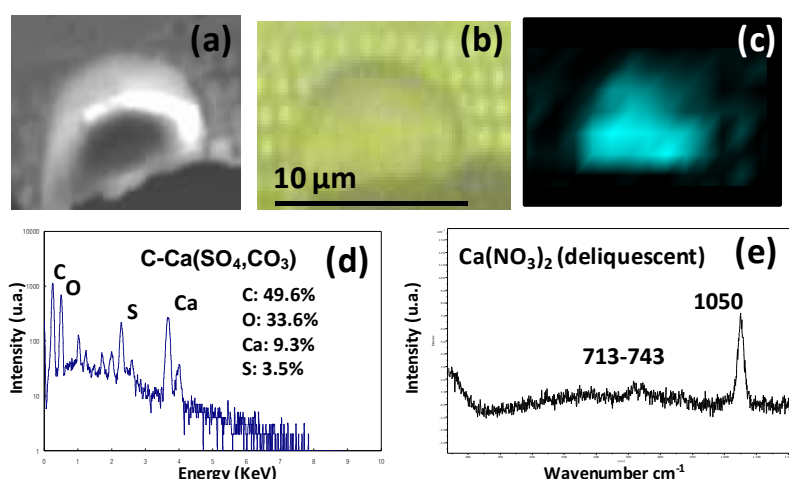


Figure 51 : (a) image en electron secondaire (SE), (b) image optique, (c) image Raman (après procedure de lissage), (d) spectre de rayons X et (e) spectre Raman, d'une particule de carbonate de calcium partiellement transformée. (Sobanska et al., 2012)

Ces travaux ont montré, pour la première fois, la complémentarité des techniques de microanalyse MEB-EDX et d'imagerie Raman, utilisant un traitement des données adapté à chacune des techniques, pour décrire efficacement la spéciation et les états de mélange chimique de particules individuelles prélevées dans l'atmosphère. Les travaux se poursuivent par l'utilisation systématique de la méthodologie mise au point pour d'autres échantillons de particules. Enfin, l'utilisation combinée des techniques de MEB-EDX automatisé, imagerie Raman et imagerie ATR-FTIR sur les mêmes particules est également en cours, afin d'obtenir des informations moléculaires complémentaires, en particulier sur la composition organique des particules, jusqu'ici mal identifiée à l'échelle de la particule individuelle.

Conclusion

La caractérisation des particules individuelles, prélevées sur sites, par les techniques d'analyse et d'imagerie résolues spatialement, permet d'obtenir des informations uniques sur la chimie et l'hétérogénéité des particules. Elle permet alors de mettre en évidence les processus physicochimiques opérant dans l'atmosphère lors du transport des particules dans les masses d'air. La composition, la taille et l'hétérogénéité des particules prélevées, sur un site et à un instant donnés, sont complémentaires des analyses élémentaires globales et sont des paramètres indispensables pour expliquer l'impact des particules atmosphériques sur les écosystèmes, le climat et la santé. Cependant, les processus physicochimiques mis en jeu lors du vieillissement des particules dans l'atmosphère sont nombreux et complexes, et nécessitent des investigations avec des modèles de laboratoire pour une meilleure compréhension des phénomènes.

Partie 3

Physico-chimie des particules d'aérosols – Etudes de laboratoire

La majeure partie des particules d'aérosols atmosphériques résulte d'émissions naturelles mais aussi d'émissions anthropiques liées aux activités humaines. Les aérosols participent à la dégradation de la qualité de l'air, ils affectent de façon directe et indirecte le climat et impactent la biosphère par leurs apports en nutriments ou en polluants. Les aérosols atmosphériques sont aussi des vecteurs de la radioactivité naturelle ou résultante d'essais nucléaires ou d'accidents de centrales. Il est à signaler que le domaine des aérosols concerne également beaucoup d'applications industrielles, citons le transport pneumatique des poudres, la combustion, les réactions en lits fluidisés, la filtration des gaz, etc. Les applications pharmaceutiques et l'utilisation des particules pour des usages domestiques sont de plus en plus développées.

Une fois libérées ou créées dans l'atmosphère, les particules sont soumises aux conditions météorologiques et vont évoluer pendant leur parcours jusqu'à leur retombée au sol, parfois à de très grandes distances de leur source. Le prélèvement des particules atmosphériques sur site permet des études de la matière particulaire totale mais également des particules individuelles (voir Partie 2). Les résultats des analyses montrent une multiplicité et une complexité de produits chimiques, souvent différents des produits issus des émissions, sous la forme de mélanges (externes et internes) de particules dans le domaine micrométrique et submicrométrique. Tous les processus physico-chimiques impliqués mettent en jeu la création, l'agrégation et la chimie entre particules dans l'atmosphère. Une meilleure compréhension des mécanismes physico-chimiques des particules dans l'atmosphère passe par des études de laboratoire sur des systèmes modèles en utilisant les moyens analytiques les plus performants et possédant une résolution spatiale adaptée à la taille des particules. La communauté des chimistes de laboratoire travaillant sur la chimie hétérogène atmosphérique a déjà permis d'acquérir un large ensemble de résultats sur les mécanismes et les cinétiques impliquant les particules d'intérêt atmosphérique. Les travaux publiés concernent en grande partie la chimie des aérosols organiques formés à partir des composés organiques volatils ou semi-volatils et les modifications de la capacité oxydante de la troposphère (Abbatt et al., 2012; Ziemann and Atkinson, 2012 ; Carlton et al., 2009; Cheng et al., 2009; Donahue et al., 2009; Donaldson and Valsaraj, 2010; Hallquist et al., 2009; Kroll and Seinfeld, 2008; Rudich et al., 2007).

Pour créer et étudier les particules d'intérêt atmosphérique, les chercheurs ont développé des réacteurs adaptés, mais pour reproduire de manière plus réaliste « l'atmosphère » des chambres de simulations de grandes tailles sont disponibles à l'échelle européenne et mondiale. Les recherches dédiées à l'étude des particules minérales sont moins nombreuses

que celles réalisées sur les particules organiques. Des travaux récents montrent l'importance des particules minérales dans les processus de chimie atmosphérique (Cwiertny et al., 2008; Finlayson-Pitts, 2009; Finlayson-Pitts and Hemminger, 2000; Karagulian et al.; Krueger et al., 2003; Ndour et al., 2009a; Ndour et al., 2008; Ndour et al., 2009b). Les grandes chambres de simulation atmosphérique ne sont pas optimisées pour les études sur les particules minérales et en particulier sur les particules individuelles. Les connaissances sur les mécanismes à l'échelle de la particule individuelle sont porteuses de beaucoup de renseignements sur les processus majeurs de chimie hétérogène atmosphérique. Afin de ne pas s'éloigner de la réalité des systèmes hétérogènes atmosphériques, les processus obtenus sur des modèles de laboratoire doivent être systématiquement confrontés à ceux mis en évidence par l'analyse des particules d'aérosols prélevées dans l'atmosphère. Cet exercice n'est pas trivial car il requiert des connaissances pointues sur les systèmes et les conditions atmosphériques particulières pour pouvoir être reproduites en laboratoire. Cette double approche nécessite des moyens analytiques à adapter ou à développer pour une interprétation réaliste des résultats de terrain, à partir des résultats de laboratoire.

Compte tenu des choix des sites de prélèvement et des résultats obtenus à partir des études de terrain (voir Partie 2), mes travaux sur les systèmes modèles sont essentiellement centrés sur la préparation et la chimie de particules minérales. Les recherches portent sur la réactivité entre les particules d'origine naturelle et anthropique dans des conditions les plus proches possibles des conditions troposphériques. Les particules d'origine naturelle étudiées sont principalement le carbonate de calcium (CaCO_3) et le chlorure de sodium (NaCl) qui sont des composés majeurs de la matière particulaire, respectivement des masses d'air d'origine terrestre et marine. Le choix des modèles représentant les particules d'origine anthropique s'est porté sur les sulfates métalliques (PbSO_4 , CdSO_4 et ZnSO_4) qui sont représentatifs des produits identifiés dans les émissions des industries des métaux non ferreux et de la sidérurgie. Le rôle de la matière particulaire organique, inévitable dans l'atmosphère, n'a été abordé que dans le cas particulier du recouvrement des particules de NaCl par des acides gras d'origine naturelle. Ce modèle de laboratoire est représentatif des particules d'origine marine. Les conditions chimiques des réactions abordées dans nos expériences sont la température, la pression et l'humidité de la troposphère. Les conditions d'ensoleillement de l'atmosphère, notamment dans le domaine de l'ultraviolet, n'ont pas été reproduites en laboratoire. Le rôle des oxydes d'azote NO_x et NO_y , présents en traces dans l'air pollué, sur les réactions particule-particule a été privilégié pour tenir compte de la présence de ces gaz dans l'atmosphère et des nitrates dans les particules d'aérosol. Le rôle du vent sur la réactivité

inter-particulaire a été étudié systématiquement dans le cas de mélanges de particules de CaCO_3 et de PbSO_4 en milieu turbulent.

Ma contribution à l'étude des particules d'aérosols susceptibles de se former lors d'un éventuel accident de centrale nucléaire s'inscrit dans un programme relatif à la chimie de l'iode dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire (programme CHIP) en coopération étroite avec l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN). Le but de ma collaboration avec l'IRSN est la connaissance des principales particules d'aérosols qui se forment dans le circuit primaire d'un réacteur à eau pressuré (REP) lors de son endommagement (brèches) au cours d'un accident de fusion du cœur du réacteur. Les expériences de modélisation chimique entreprises, ont utilisé des matières particulaires non radioactives à base de césium, d'iode, de molybdène et de bore dans un montage spécialement conçu pour simuler les conditions thermo-hydrauliques régnant dans un circuit primaire endommagé.

Les travaux de laboratoire sur la chimie de particules d'aérosols comportent 3 axes principaux qui ont été initiés par 4 thèses :

1. Chimie hétérogène de particules de calcite (CaCO_3) et de sulfates métalliques (MSO_4 , $\text{M} = \text{Pb}, \text{Cd}$ et Zn) – Effet de l'humidité et de HNO_3 - Thèse de G. Falgayrac (2006)
2. Effet de l'humidité et du dépôt d'acides gras sur la capture du dioxyde d'azote (NO_2) par NaCl - Thèse de S. Scolaro (2009)
3. Etude des mélanges CsI/MoO_3 et $\text{CsI}/\text{H}_3\text{BO}_3$ sous vapeur d'eau à haute température
Thèses M. Lacoue-Negre (2010) et M. Gouello (2012).

1. Chimie hétérogène de particules de calcite et de MSO_4 (M = Pb, Cd et Zn).

La chimie des particules de taille de l'ordre du micromètre est impliquée dans la chimie hétérogène atmosphérique mais également dans diverses applications industrielles. L'agglomération entre particules de nature différente, d'intérêt atmosphérique et industriel, est un phénomène primordial nécessaire à toute réaction solide-solide en milieu turbulent. Cette agglomération s'effectue sous l'action de forces de Van der Waals, de forces électrostatiques et de forces de capillarité qui conduisent à la formation d'agrégats possédant une certaine stabilité dans le temps (Aardahl et al., 1998). Le nombre de particules en mélange interne observé dans les prélèvements de matière particulaire atmosphérique et sur les sites industriels atteste de la fréquence du phénomène d'agglomération, particulièrement dans les milieux turbulents concentrés en particules où la probabilité de collision entre deux particules est plus importante. La réaction chimique entre deux particules de composition différente et résultant de leur agglomération est le modèle chimique le plus simple de la chimie des aérosols qui peut être mis en œuvre en laboratoire. Le type de réaction va dépendre de la nature de l'atmosphère environnant l'agrégat. Les réactions entre les particules de calcite (CaCO_3) et de sulfates métalliques (MSO_4 , avec M= Cd, Pb et Zn) ont été étudiées dans la thèse de G. Falgayrac (2006) et les principaux résultats ont été publiés et ont été présentés lors de congrès internationaux. CaCO_3 est un important et incontournable minéral de la croûte terrestre représenté majoritairement par les phases calcite (rhomboédrique) et aragonite (orthorhombique). Des quantités importantes de poussières minérales principalement composées de silicates, d'alumino-silicates et de carbonates sont soulevées par les vents et sont transportées dans la troposphère. Par ailleurs, le carbonate de calcium est également utilisé dans de nombreuses activités industrielles (construction, métallurgie, verrerie, industrie chimique, agro-alimentaire, traitement en environnement) qui émettent également des quantités importantes de poussières lors de la manipulation des matières premières. Le CaCO_3 représente une composante réactive des poussières atmosphériques qui est actuellement relativement bien connue. Les modifications de l'interface des plans de clivage de la calcite avec un air humide ou en solution aqueuse sont abondamment décrites dans la littérature. Beaucoup de travaux de laboratoire concernent la chimie hétérogène de la calcite avec des gaz pouvant être présents en quantités plus ou moins importantes dans l'atmosphère (H_2O , NO_2 , HNO_3 , SO_2 , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$...). L'étude des processus de capture des métaux traces en solution par les surfaces de carbonate de calcium est bien documentée mais reste un sujet complexe et d'actualité pour ses implications dans la géochimie et le transfert des polluants métalliques et

des radio-isotopes dans les aquifères, les sols et les sédiments. En revanche, peu de travaux concernent l'étude des réactions de particules de CaCO_3 avec des particules de sels métalliques de type MSO_4 ($M = \text{Cd}, \text{Pb}, \text{Zn}$) qui est une façon d'aborder l'interaction entre particules d'origine naturelle et particules d'origine industrielle dans l'atmosphère (Ishizaka et al., 2009). L'étude des particules émises par les activités industrielles des métaux ferreux et non ferreux a montré, que dans les cheminées des usines, une part importante des poussières riches en métaux Cd, Pb et Zn sont sous forme de sulfates MSO_4 (voir Partie 2). La présence en air humide conduit généralement à la formation d'hydrates $\text{MSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Dans une première approche de la réaction particule-particule, des microparticules de sulfate ont été déposées sur la face $\{10\bar{1}4\}$ d'un cristal de calcite de taille millimétrique fraîchement clivé puis exposé à un flux laminaire d'air humide dans un réacteur comportant une platine réfrigérante qui permet, si nécessaire, de condenser un film d'eau liquide sur les particules. Les schémas des montages réalisés dans la thèse de G. Falgayrac (2006) sont reproduits sur la Figure 1.

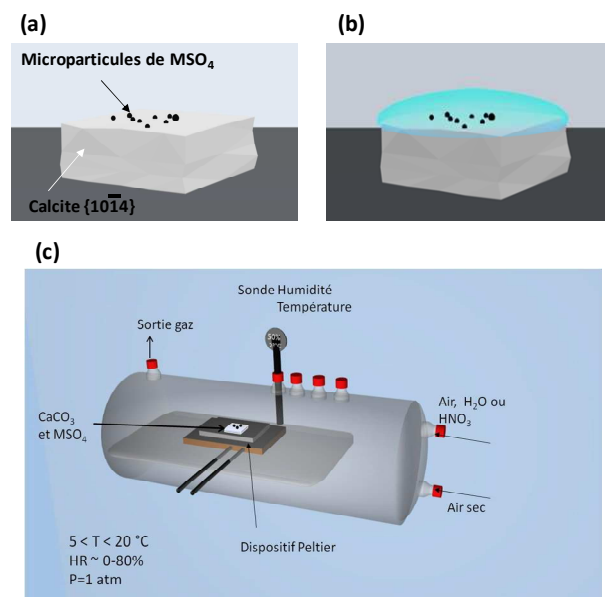


Figure 1 : Schémas représentant le dépôt de microparticules de MSO_4 ($M = \text{Pb}, \text{Cd}, \text{Zn}$) sur une surface de calcite clivée selon le plan $\{10\bar{1}4\}$ (a) sous air sec, air humide ($\text{RH} = 0-80\%$) ou gaz polluant (HNO_3) (b) représentation de la condensation à l'aide d'un dispositif Peltier, d'eau en surface des agrégats. (c) Schéma représentant le dispositif permettant l'exposition des agrégats à l'air sec, humide ou HNO_3 . (d'après Falgayrac, 2006)

1.1 Interaction de particules de PbSO₄ et de particules de CaCO₃ en milieu humide.

Le dépôt de microcristaux de PbSO₄ (anglésite), déposés sur la face {10 $\bar{1}$ 4} d'un cristal de calcite, ne provoque aucun changement de morphologie ou chimique pendant une longue exposition à une atmosphère humide (RH = 40 à 80%) à température ambiante. Ce résultat est à comparer aux résultats d'un travail utilisant le diagnostic Raman couplé à la lévitation électrodynamique pour étudier l'interaction de particules de Na₂CO₃ et de (NH₄)₂SO₄ (Aardahl et al., 1998). Les auteurs montrent qu'aucune réaction chimique ne se produit entre les deux particules dans un air sec. Par contre Na₂SO₄ est observé en présence d'une forte humidité (RH ~80%). Les propriétés d'hygroscopicité des espèces expliquent la présence d'eau à l'interface, ce qui initie la réaction chimique. L'absence de déliquescence de PbSO₄ et CaCO₃ pour un RH < 80 % ne peut initier de réaction entre les particules.

La condensation d'un film d'eau liquide à l'interface entre les particules provoque des changements de morphologie et de composition chimique des particules de PbSO₄ et de la surface de la calcite. Ces transformations sont mises en évidence par des mesures de microspectrométrie Raman réalisées en conditions *in situ* au cours de l'évolution de la réaction. La microscopie électronique réalisée dans des conditions *ex situ* a également été utilisée. Les morphologies des produits formés sont similaires à celles données dans la littérature (Franke et al., 1981; Frost et al., 2003a; Frost et al., 2003b). La Figure 2 montre les différentes images Raman obtenues au cours de la réaction d'un agrégat de CaCO₃-PbSO₄ après la condensation d'un film d'eau liquide. Nous avons constaté l'apparition de cristaux submicroniques de PbCO₃ (cérusite), de Pb₃(CO₃)₂(OH)₂ (hydrocérusite) et de CaSO₄.2H₂O (gypse) jusqu'à complète disparition de PbSO₄. L'adsorption du plomb(II) à la surface de la calcite ne gêne en aucun cas la migration des ions CO₃²⁻, HCO₃⁻ et Ca⁺ vers la solution de surface. Nos résultats ont été confirmés par une étude XANES réalisée sur le même système (Ishizaka et al., 2009).

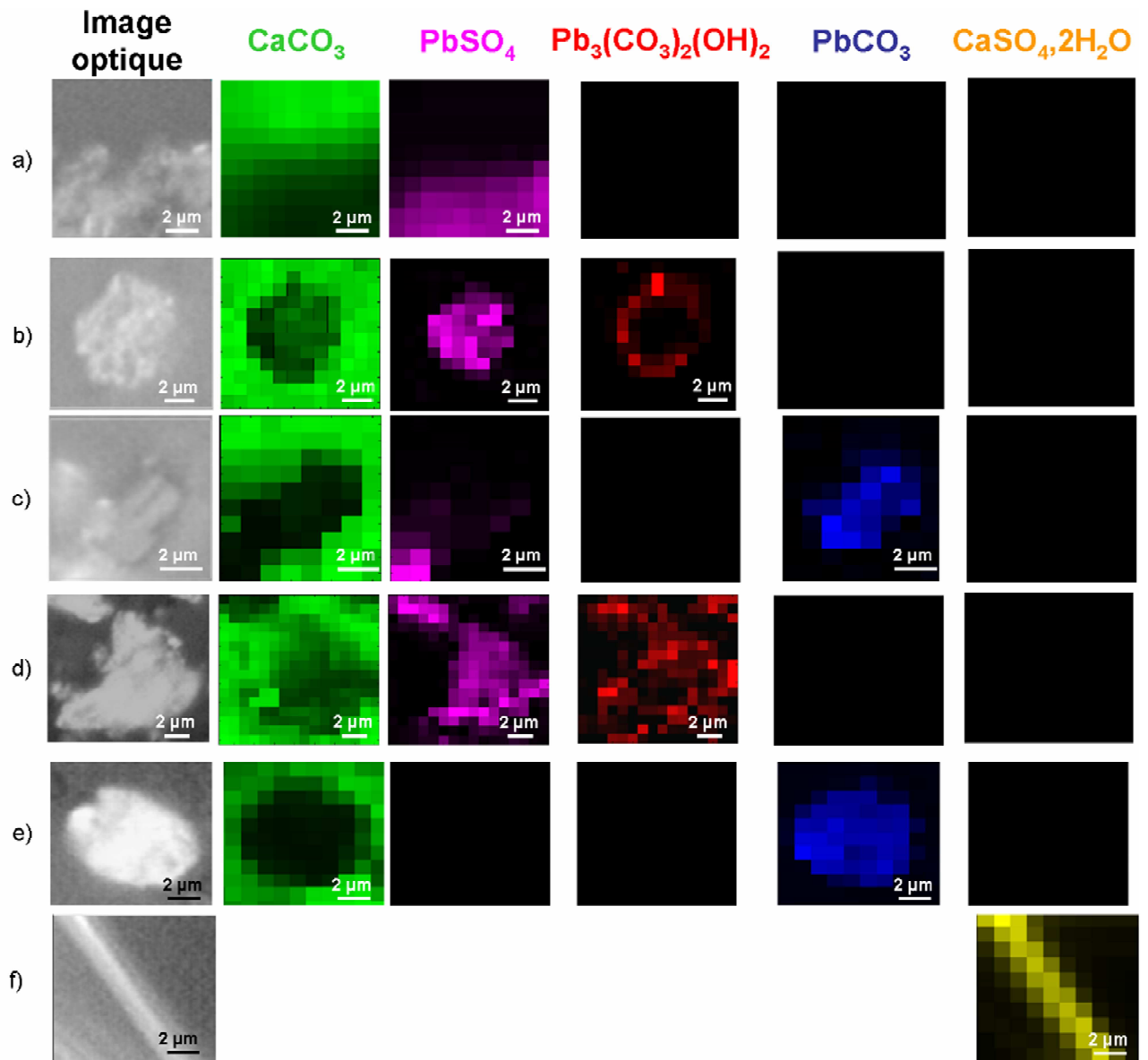
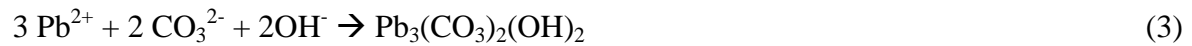
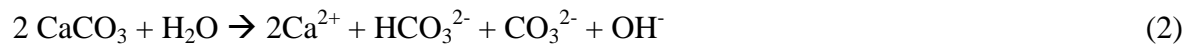


Figure 2 : Images optiques et images Raman de microcristaux de $PbSO_4$ déposés sur la face $\{10\bar{1}4\}$ de la calcite. (a) en présence d'une humidité relative $\sim 40\%$; (b) 1 min de contact dans une goutte d'eau et déshydratation ; (c) 1 min de contact, déplacement du cristal de $PbSO_4$ et déshydratation ; (d) 10 min de contact et déshydratation ; (e) 24h de contact et séchage ; (f) 24h de contact et séchage. (Falgayrac, 2006).

Le diagramme $\text{Log}[\text{CO}_3^{2-}] - \text{pH} - \text{p}[\text{Pb}]_T$ établi à partir des équilibres thermodynamiques (Taylors et al. 1984) confirme la présence de $PbCO_3$ (cérusite) et de $Pb_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (hydrocérusite) dans les zones de pH et de concentration en carbonate et en plomb de notre système. La phase $Pb_{10}O(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_6$ (plumbonacrite) n'est ni prévue ni observée dans nos conditions expérimentales. Les séquences des réactions mises en jeu lors de l'interaction entre les particules sont les suivantes :



Les nouvelles espèces formées sont sous la forme de petits cristaux de taille micronique et submicroniques. Les résultats de ce travail ont fait l'objet d'une publication (Falgayrac et al., 2006).

1.2 Interaction de particules de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et de particules de CaCO_3 en milieu humide.

Selon un protocole expérimental analogue à celui utilisé dans le cas de PbSO_4 , des microcristaux de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (goslarite) sont déposés sur la face $\{10\bar{1}4\}$ d'un cristal de calcite. Après un temps de contact long (plusieurs jours) dans une atmosphère humide (RH = 40-80%) à température ambiante, aucune modification de morphologie ou chimique n'est observée par microscopie optique et imagerie Raman. Bien que soluble dans l'eau à 25°C (Log Ks = -2.07) (Liu and Papangelakis, 2005), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ne présente pas de point de déliquescence pour RH < 80%. La condensation d'une fine pellicule d'eau à l'interface provoque la dissolution des cristaux de goslarite et l'apparition de petits cristaux de $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$. La complète déshydratation du système provoque l'apparition supplémentaire de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ce dernier est le produit de déshydratation stable de la goslarite.

En lieu et place de la condensation d'eau pure on peut additionner une goutte d'eau préalablement équilibrée avec avec de la calcite, on obtient alors une phase carbonatée supplémentaire : l'hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$). Les images optiques et Raman des agrégats après addition d'eau et déshydratation sont disponibles dans la thèse de G. Falgayrac et reproduites sur les Figures 3 et 4.

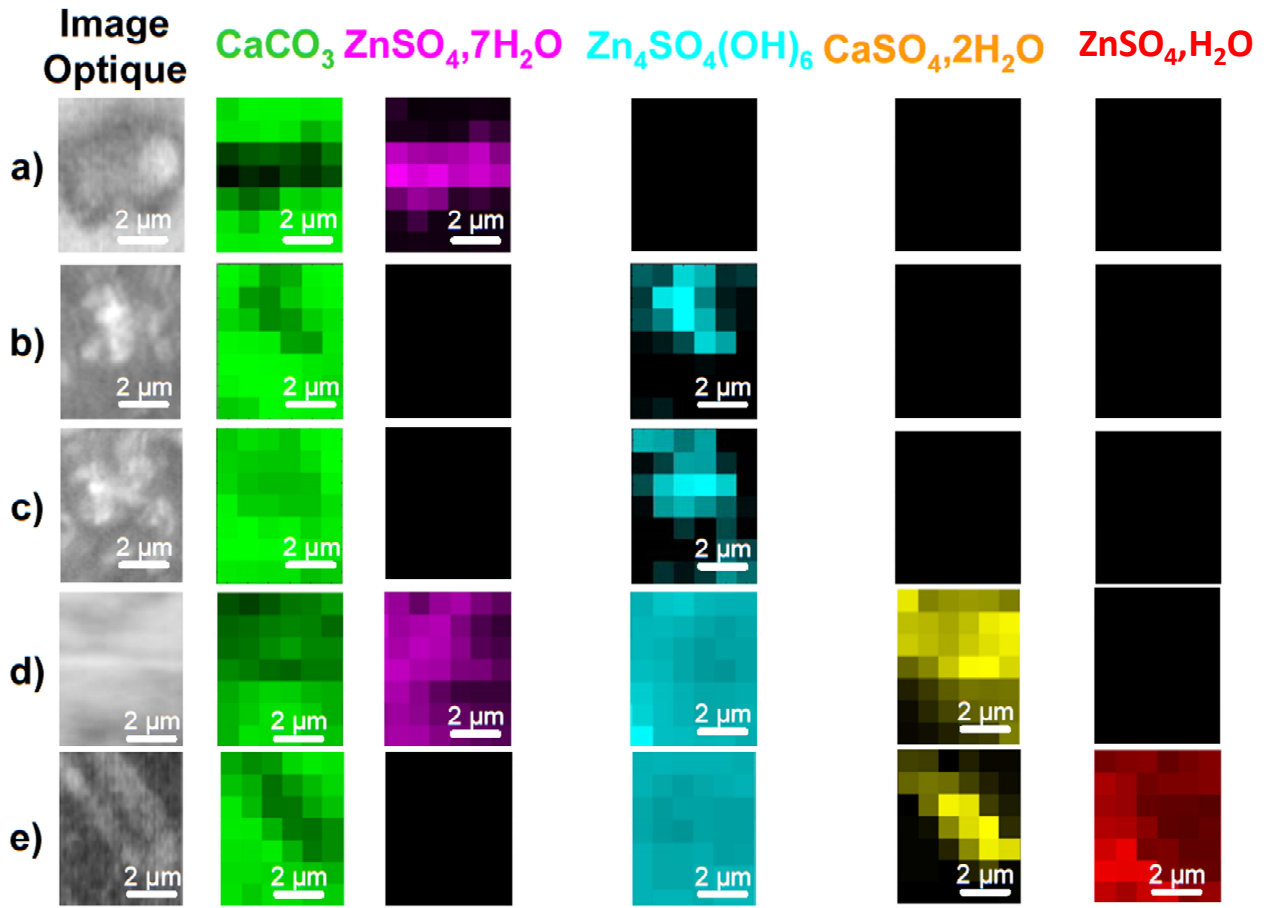


Figure 3 : Images optiques et Raman ($6 \times 7 \mu\text{m}$) de l'évolution de la surface de calcite au contact de microparticules de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. (a) $\text{RH} < 80\%$; (b) 20 min après condensation d'une pellicule d'eau ; (c) 1h après condensation d'eau ; (d) après évaporation complète de la pellicule d'eau ; (e) 5h après évaporation de l'eau. (Falgayrac, 2006).

La formation exclusive de sulfate basique et d'hydrozincite, au détriment de ZnCO_3 et ZnO , s'explique facilement par le diagramme $\text{pH-p}[\text{CO}_3^{2-}]$ établi en tenant compte des équilibres chimiques et des valeurs expérimentales de pH et de $\text{p}[\text{CO}_3^{2-}]$ dues à la dissolution de surface de la calcite. Le bilan réactionnel correspond à l'équation suivante :



Le rendement de la réaction (7) est relativement faible, dû probablement à une phase présente en surface qui gênerait et limiterait la dissolution de la calcite. Des résultats de microscopie AFM *in situ* montrent que la mise en contact de la face $\{10\bar{1}4\}$ d'un cristal de calcite avec une solution de sels de zinc(II) modifie fortement la morphologie des reliefs engendrés par la dissolution de la calcite, sans toutefois donner une réponse sur la nature chimique des phases

formées à cette interface (Freij et al., 2005). Nous avons pu, grâce à l'imagerie Raman, mettre en évidence ces espèces à l'interface $\text{CaCO}_3\text{-ZnSO}_4$ dans différentes conditions expérimentales.

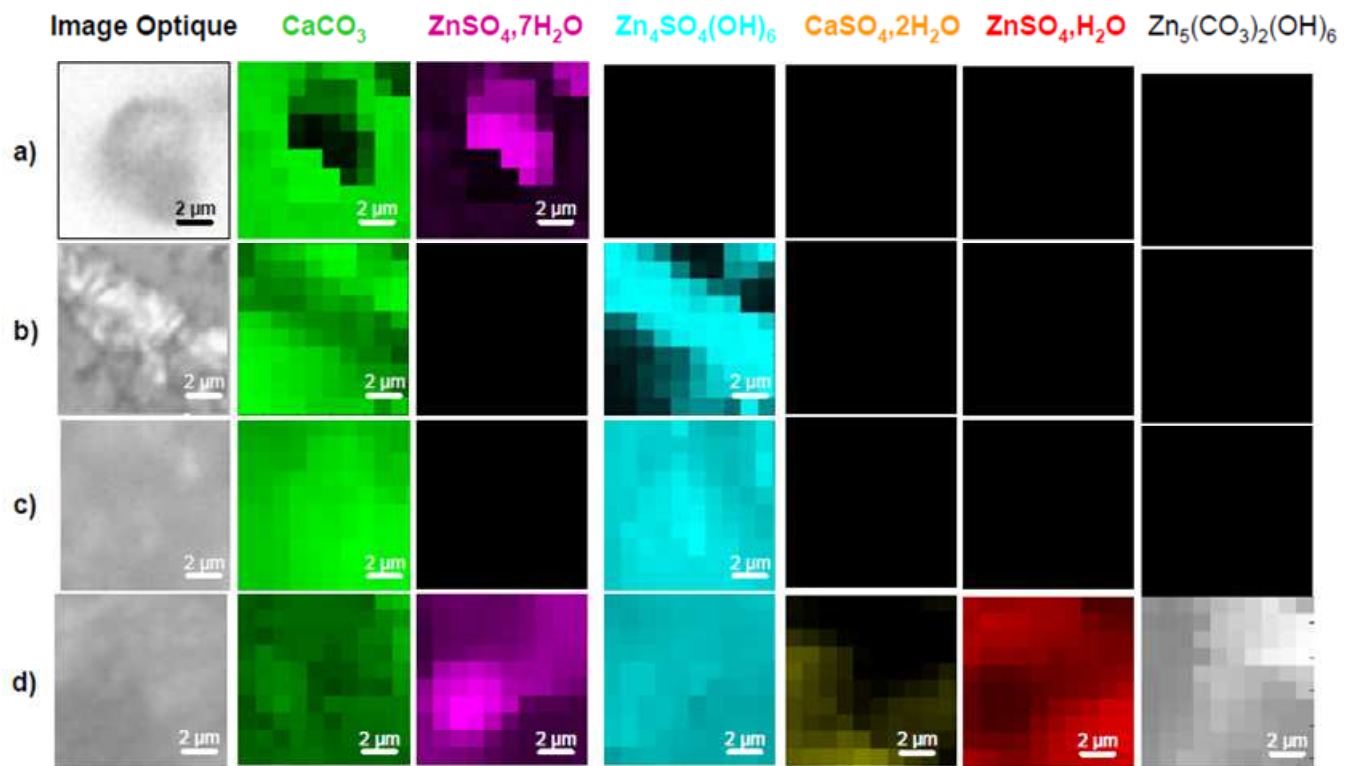


Figure 4 : Images optiques et Raman ($10 \times 10 \mu\text{m}$) de l'évolution de la surface de calcite au contact de microparticules de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. (a) $\text{RH} < 80\%$; (b) 5 min de contact dans une goutte d'eau pré-équilibrée ; (c) 10 min de contact ; (d) après évaporation complète de l'eau. (d'après Falgayrac, 2006).

1.3 Interaction de particules de $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ et de particules de CaCO_3 en milieu humide.

L'interaction de microcristaux de $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ avec la face $\{10\bar{1}4\}$ d'un cristal de calcite ne conduit à aucune modification morphologique et chimique de l'interface quand elle est exposée à une atmosphère humide ($\text{RH} = 40\text{-}80\%$). Par contre, la condensation d'eau pure conduit à la dissolution rapide des cristaux de $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ à l'interface. Après complète déshydratation du système, les images optiques et Raman montrent la formation de cristaux de $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Figure 5). Après élimination par lavage à l'eau des cristaux de sulfate de cadmium, l'imagerie ToF-SIMS montre un dépôt résiduel de Cd sur la surface de la calcite.

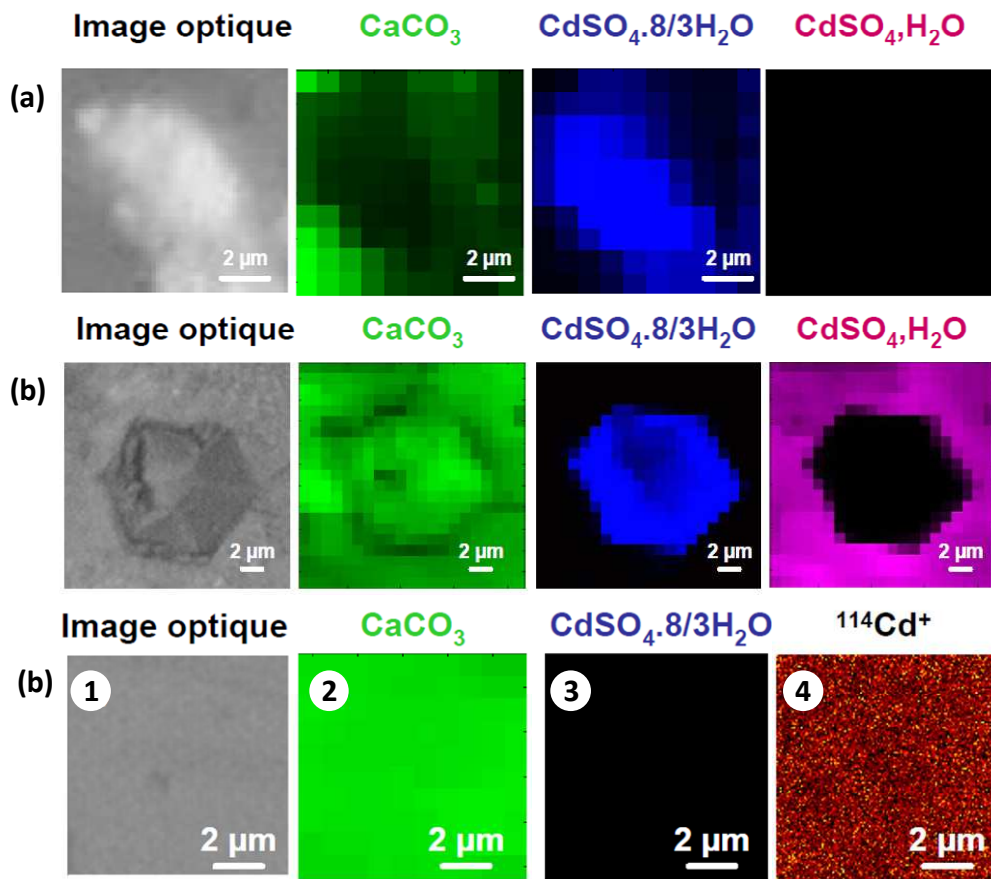
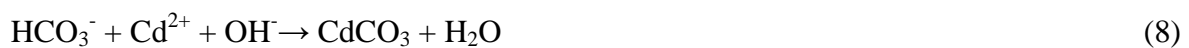


Figure 5 : (a) Images optiques et Raman du dépôt de microcristaux de $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ sur la surface $\{10\bar{1}4\}$ de la calcite à $\text{RH} = 40\%$. (b) Images optiques et Raman de cristaux formés sur la face $\{10\bar{1}4\}$ de la calcite après condensation d'eau pendant 24h et déshydratation. (c) Images optique (1), Raman (2 et 3) et ToF-SIMS (4) de la surface de la calcite après élimination des cristaux de CdSO_4 . (d'après Falgayrac, 2006)

L'addition d'une goutte d'eau préalablement équilibrée avec la calcite conduit à la précipitation de CdCO_3 (otavite) puis, une déshydratation complète du système provoque la cristallisation de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de résidus de CdSO_4 (Figure 6). La pré-équilibration de la calcite avec l'eau provoque la dissolution de la calcite et la précipitation de CdCO_3 en présence d'ions Cd^{2+} selon les équations suivantes :



La formation exclusive de CdCO_3 au détriment de la formation possible d'hydroxyde de cadmium ($\text{Cd}(\text{OH})_2$) et de sulfates basiques ($\text{Cd}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$) s'explique par le diagramme $\text{pH-p}[\text{CO}_3^{2-}]$ établi à partir des équilibres chimiques impliqués dans l'interface. La zone de pH et de $\text{p}[\text{CO}_3^{2-}]$ de la calcite en équilibre avec l'eau est cohérente avec la non formation de

$\text{Cd}(\text{OH})_2$ et de $\text{Cd}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$. Les détails de cette étude sont disponibles dans la thèse de G. Falgayrac (2006) et sont soumis pour publication.

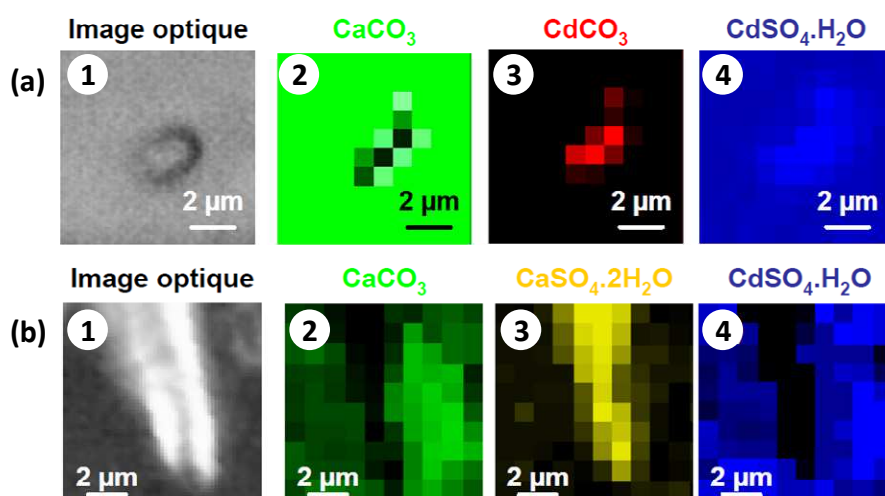


Figure 6 : (a) Images optiques (1) et Raman (2 à 4) de microcristaux de $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ déposés à la surface d'un cristal de calcite après ajout d'une goutte d'eau pré équilibrée (b) Images optiques (1) et Raman (2 à 4) de la formation des sulfates de calcium et de cadmium après complète déshydratation du système (d'après Falgayrac, 2006).

Les expériences de laboratoire décrites ci-dessus ont pour but de tenter d'expliquer les résultats obtenus sur les échantillons de particules d'aérosols prélevés dans l'atmosphère en proximité des usines métallurgiques (voir Partie 2). Elles montrent la complexité des phénomènes de chimie atmosphérique au niveau de la particule individuelle, même si les conditions expérimentales utilisées dans ce travail sont notablement simplifiées comparativement aux conditions réelles de la troposphère. Les images Raman des particules riches en plomb collectées par impaction peuvent être directement comparées aux images Raman obtenues dans les expériences de laboratoire relatives aux interactions entre particules de MSO_4 et de calcite en atmosphère humide.

L'agglomération entre les particules de MSO_4 , libérées par les cheminées des usines métallurgiques, et les particules minérales d'origine naturelle est une condition nécessaire à la chimie se produisant à l'interface particule-particule. Cette agglomération entre particules naturelles et anthropiques est constatée sur les prélèvements de terrain. Le rôle fondamental de l'eau sur la réactivité entre particules a été clairement démontré dans ce travail. Pour les cas étudiés aucune interaction n'est observée sans la condensation d'eau liquide sur les agglomérats. Les cycles de condensation d'eau et de déshydratation sur les noyaux de condensation que sont les particules sont fréquents dans l'atmosphère et justifient les modèles chimiques et les solides utilisés. La calcite et les sulfates métalliques ne présentent pas de

déliquescence dans un domaine d'humidité relative inférieure à 80 %. En revanche, la présence de sels hygroscopiques connus, rencontrés dans l'atmosphère, tels que NaCl, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ etc., avec des déliquescences variant de 75 à 11 %, peut conduire à l'adsorption d'eau avant 80 % et avant la condensation d'eau sur les agrégats. Cette modification des propriétés hygroscopiques des agrégats peut favoriser les transformations physico-chimiques des agrégats contenant des particules métalliques. Les résultats décrits dans ce paragraphe font l'objet d'une publication (Falgayrac et al., acceptée).

1.4. Capture de $\text{HNO}_3(\text{g})$ par les agrégats de $\text{PbSO}_4\text{-CaCO}_3$ en atmosphère humide.

La concentration de $\text{HNO}_3(\text{g})$ dans l'atmosphère est de l'ordre de 10 à 20 ppb. L'acide nitrique est le produit ultime de la chimie atmosphérique des émissions primaires d'oxydes d'azote provenant principalement des gaz de combustion (transport, chauffage, centrale thermique). Les mécanismes de chimie atmosphérique qui conduisent de NO_x à HNO_3 sont complexes et multiples et abondamment décrits dans la littérature (Finlayson-Pitts and James N. Pitts, 2000). Il est également bien connu que HNO_3 réagit avec certains aérosols atmosphériques pour former des nitrates principalement $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 et NH_4NO_3 sous forme liquide ou solide. Les réactions de chimie hétérogène mises en jeu sont entre autres, dépendantes des conditions atmosphériques d'humidité relative.

Après avoir étudié les réactions des agrégats $\text{PbSO}_4\text{-CaCO}_3$ en présence d'eau, l'étude du comportement d'un agrégat $\text{PbSO}_4\text{-CaCO}_3$ en présence de $\text{HNO}_3(\text{g})$ et en atmosphère contrôlée a été entreprise par Jérémy Tarmoul dans le cadre d'un DEA (2005). L'exposition des agrégats a été réalisée dans un réacteur statique. Les techniques d'analyse utilisées sont l'imagerie Raman et la microscopie électronique à balayage. L'objectif de ce travail était d'étudier la synergie entre CaCO_3 et PbSO_4 dans la formation des nitrates solides dans un air humide et pollué en HNO_3 .

La formation et la déliquescence de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ lors de l'exposition d'un cristal de calcite à des vapeurs de HNO_3 (2 ppm) à 20°C et pour une humidité relative (RH) de 40 %, ont été vérifiées par microspectrométrie Raman. La formation d'une couche de passivation de surface composée de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ déliquescent de quelques microns d'épaisseur sur le cristal de calcite a été confirmée par cette même technique en utilisant la propriété de confocalité du microspectromètre Raman. L'exposition de PbSO_4 dans les mêmes conditions n'a que peu d'effet. Seule une exposition de plusieurs heures conduit à la formation de quelques grains de

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ à la surface des particules de PbSO_4 . Par contre, l'exposition de particules de PbSO_4 déposées en surface d'un cristal de calcite, provoque la transformation presque totale de PbSO_4 et CaCO_3 en $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ après 35 min d'exposition. La formation de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ est visible dès 5 min d'exposition. La figure 10 montre l'évolution des images Raman en fonction du temps d'exposition et illustre ces transformations.

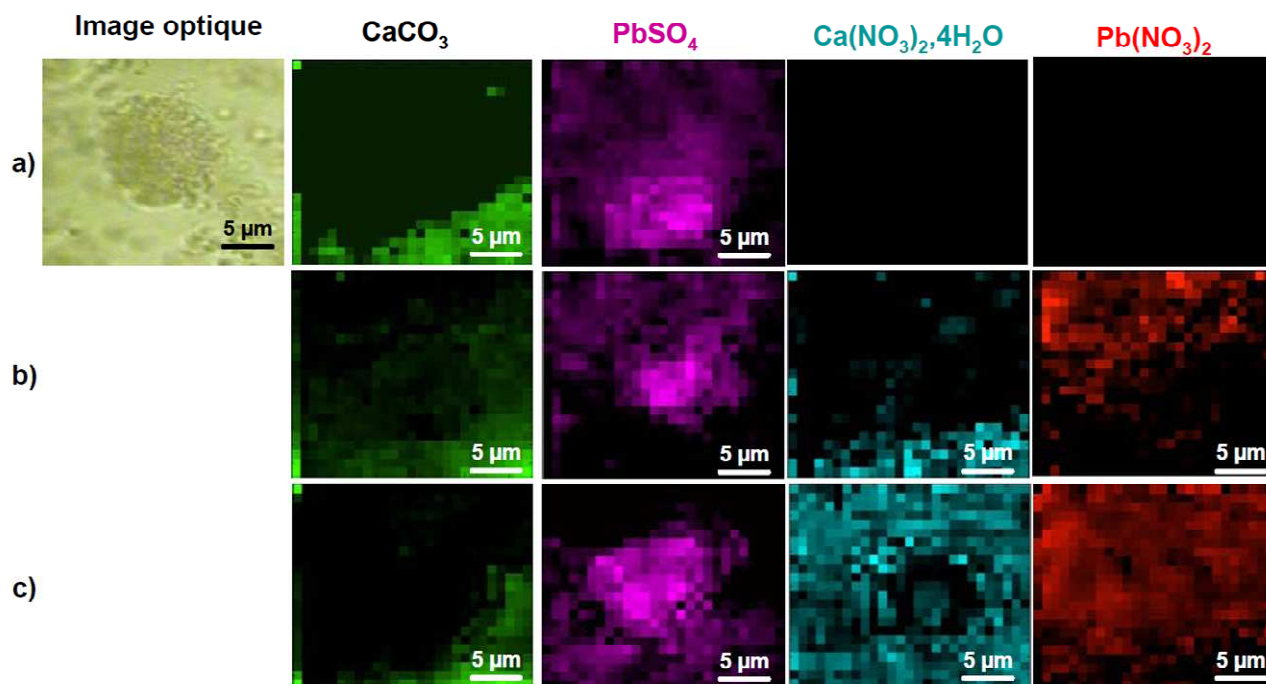
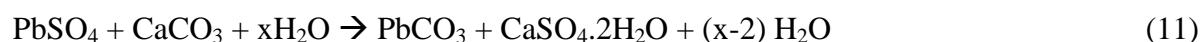
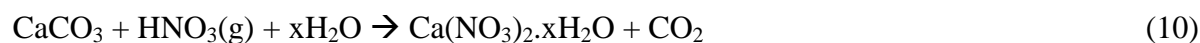


Figure 10 : Images optique et Raman de l'évolution d'un agrégat de $\text{PbSO}_4\text{-CaCO}_3$ en fonction du temps d'exposition à $\text{HNO}_3(\text{g})$ (2ppm, $T = 20^\circ\text{C}$ et $\text{HR} = 40\%$) ; (a) avant exposition ; (b) après 5 min d'exposition ; (c) après 35 min d'exposition. ($\lambda = 633\text{ nm}$)

La nitration de la calcite par HNO_3 favorise manifestement la transformation du PbSO_4 par un mécanisme qui implique le caractère hygroscopique de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. La séquence de réactions mises en jeu peut être décrite comme suit :



Cet exemple particulier illustre la possibilité de processus complexes et inattendus susceptibles de se produire dans l'atmosphère en cas de mélanges de pollution gazeuse et

particulaire. Ceci n'est pas sans conséquence sur l'environnement. Par exemple ici, le nitrate de plomb, plus soluble que le sulfate de plomb, sera bien plus disponible pour les organismes vivants lors de la retombée des particules. Cette biodisponibilité est à relier à la toxicité de tous les sels de plomb, laquelle est limitée par leur solubilité.

1.5. Chimie hétérogène de microparticules de PbSO_4 et CaCO_3 en flux humide et turbulent.

Une caractéristique importante de l'atmosphère, la turbulence, est rarement mise en œuvre dans les expériences de laboratoire en relation avec la chimie hétérogène de l'atmosphère. La chimie des particules en milieu turbulent a un intérêt pour la recherche des processus fondamentaux de réactivité chimique hétérogène dynamique et des applications dans la chimie catalytique en lit fluidisé, le transport pneumatique, le filtrage des particules en suspension ainsi que pour l'étude des effets toxicologiques et thérapeutiques des aérosols. Les techniques d'analyse *on line* (sans prélèvement) peuvent être utilisées (voir Partie 1) mais nous avons choisi de privilégier les analyses *off line* après prélèvement des particules par impaction, comme dans le cas des particules atmosphériques collectées dans l'air ambiant.

La lumière solaire, l'humidité, la vitesse du vent et la température sont les principaux facteurs météorologiques influençant la chimie hétérogène de l'atmosphère. Exceptée la lumière solaire, les conditions d'humidité, de turbulence et de température rencontrées dans l'atmosphère sont les paramètres que nous avons voulu reproduire dans le système de réacteur dynamique utilisé au laboratoire et construit spécialement pour l'étude. Il est à noter que les effets de collision sur l'agglomération et la fragmentation des particules ainsi que sur la chimie ne sont pas très connus à l'heure actuelle et particulièrement au niveau de la particule individuelle, bien que ces effets soient d'une importance indéniable dans les processus physico-chimiques de transformation des aérosols.

Le système $\text{PbSO}_4\text{-CaCO}_3$ qui est l'objet de l'étude est analogue à celui étudié dans le paragraphe 3.3.1., hormis les conditions de turbulence. La taille, la morphologie et la composition chimique des particules collectées par impaction après un temps de séjour dans un flux turbulent ont été obtenues par analyse automatisée des images de microscopie électronique et de microimagerie X ainsi que par l'imagerie Raman. L'imagerie ToF-SIMS a été utilisée comme aide à l'interprétation de la chimie de surface des particules mixtes contenant à la fois du plomb et du calcium. Les détails expérimentaux sont présentés dans la thèse de G. Falgayrac (2006) et dans une publication récente (Falgayrac et al., 2012).

- *Formation des aérosols de PbSO₄ et CaCO₃ en atmosphère humide*

La formation des aérosols en laboratoire utilise l'énergie cinétique d'un gaz porteur pour provoquer la désagrégation des forces qui agissent pour former des agrégats lors de l'aérolisation de poudres. Ces forces d'agrégation sont du type Van der Waals, électrostatiques et de capillarité. Les intensités dépendent de la topographie des particules, des charges de surface, de la composition chimique, de l'humidité et de la température. Il existe dans la littérature relative à la formation, en laboratoire, d'aérosols solides, des revues de travaux qui décrivent les différentes techniques d'aérolisation (Gill et al., 2006). Nous avons choisi un tunnel circulaire à flux turbulent qui est décrit en détail dans la thèse de G. Falgayrac (2006). Ce montage d'un volume de 33L est schématisé Figure 11. La vitesse du fluide de 5 m/s donne un régime turbulent caractérisé par un nombre de Reynolds de 15 900. Le nombre de Reynolds (R_e) est un nombre sans dimension caractérisant le régime d'écoulement du fluide (laminaire ou turbulent).

$$R_e = 2.u.r_0.\rho/\mu$$

La vitesse moyenne du fluide (m/s) est u , r_0 le rayon du tube, ρ la masse volumique du fluide et μ la viscosité dynamique du fluide (Pa.s). L'écoulement est dit laminaire si $R_e < R_c$ (R_c est la valeur critique ~ 2000) et se caractérise par des vecteurs vitesse parallèles. Si $R_e > R_c$ l'écoulement est qualifié de turbulent et se définit par des vecteurs vitesse orientés de manière aléatoire. Avec $u_{\max} = 7$ m/s, $\rho = 1.18$ kg/m³ et $\mu = 1.86 \cdot 10^{-5}$ Pa.s, R_e peut atteindre 22260 au maximum avec le montage utilisé. Le milieu est suffisamment turbulent avec $u = 5$ m/s ($R_e = 15900$) pour introduire rapidement un mélange de poudres de PbSO₄ et CaCO₃ et aéroliser la matière particulaire en brisant les forces de cohésion inter-particules. Le dispositif expérimental peut fonctionner de quelques minutes à quelques heures. Après un séjour en milieu turbulent pendant un temps représentatif de la durée de vie des particules minérales microniques dans la troposphère (< 24h), les particules sont collectées et classées par domaine de tailles par un impacteur en cascade sur des supports en silicium. Les diamètres de taille classés par l'impacteur correspondent aux valeurs du diamètre aérodynamique des particules (D_a). Ce diamètre est relié au diamètre géométrique équivalent (D_g) des particules, mesurable sur les images optiques ou électroniques selon la relation :

$$D_a = D_g.k.(p)^{1/2}$$

avec k le facteur de forme, $k=1$ pour une sphère ; la densité $\rho = 2,7$ et $6,3$ respectivement pour CaCO_3 et PbSO_4 .

Seules les particules impactées sur le premier étage de l'impacteur ($2,5 < D_a < 10 \mu\text{m}$) ont été analysées car elles étaient en nombre suffisant. Les conditions expérimentales ont été optimisées grâce à un plan d'expérience pour permettre le dépôt d'une monocouche de particules individuelles, avec une densité inférieure à 10^7 particules/cm². 125 mg de poudre de CaCO_3 et PbSO_4 sont nécessaires avec $u = 5$ m/s et un temps de résidence de 30 min pour obtenir la monocouche escomptée. L'introduction séparée des poudres de CaCO_3 et PbSO_4 dans le réacteur pour des temps variant de 30 min à 15 h, montre une redistribution de la granulométrie des particules due au régime turbulent. Le flux turbulent n'agit pas seulement comme un réacteur de remise en suspension des particules préexistantes de la poudre, mais peut créer des particules plus fines par abrasion ou fracture causées par la collision entre particules. Des particules plus grosses peuvent aussi se former par agglomération de petites particules sous l'effet des charges électrostatiques créées par abrasion. La distribution granulométrique des particules collectées ne semble pas dépendre de l'humidité relative à laquelle les particules ont été exposées.

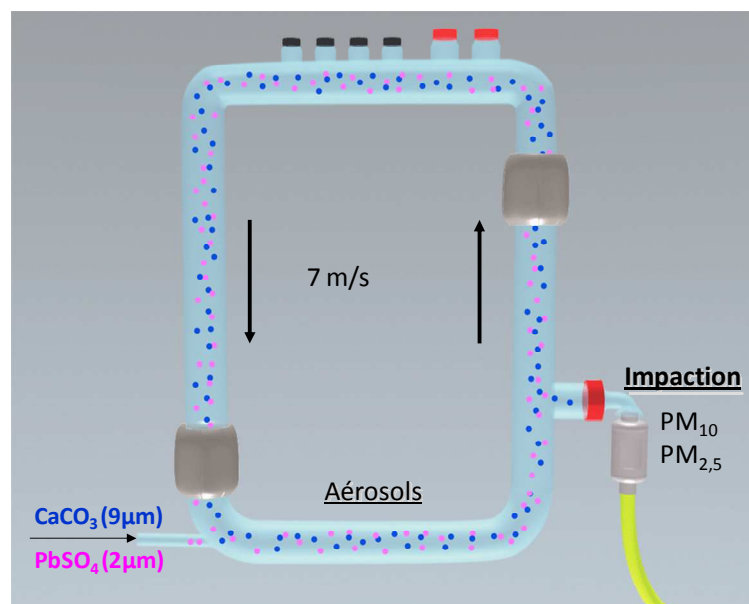


Figure 11 : Schémas représentant le dispositif permettant la formation et la collecte de microparticules sous flux turbulent en conditions contrôlées (d'après Falgayrac, 2006).

- ***Mélange interne versus externe de particules de PbSO₄ et CaCO₃ en atmosphère humide***

Les mesures effectuées sur des échantillons de particules d'aérosols collectés dans l'atmosphère montrent que les particules sont majoritairement sous forme de mélange de composés chimiques (voir Partie 2). Deux types de mélanges de particules sont à considérer : les mélanges internes et externes. Dans le premier cas, les particules de différentes sources, ici CaCO₃ et PbSO₄, demeurent séparées à l'échelle de la particule individuelle. Une particule contient soit CaCO₃ soit PbSO₄. Dans le cas de mélange interne, une particule contient à la fois CaCO₃ et PbSO₄, sans réaction chimique. Le passage d'un mélange externe à un mélange interne s'effectue par agglomération de particules de nature différente. Après l'application du protocole expérimental décrit dans la thèse de G. Flagayrac (2006) et Falgayrac et al. (2012), l'introduction de poudre sèche composée d'un mélange de particules de CaCO₃ et PbSO₄ dans le flux turbulent avec une humidité relative RH = 50%, conduit à des dépôts d'une monocouche de particules avec une densité inférieure à 10⁷ particules/cm². Des expériences supplémentaires d'impaction séparées ont permis de démontrer que les agglomérations dans le milieu turbulent sont majoritaires par rapport aux agglomérations fortuites pouvant se produire sur le support d'impaction dans nos conditions expérimentales. La comptabilité d'un grand nombre de particules impactées et la mesure de leurs diamètres géométriques équivalents ont été effectués par analyse automatisée des images électroniques obtenues en électron secondaires (SE) et rétrodiffusés (BSE). Un exemple d'image électronique des particules impactées sur support de silicium est donné sur la Figure 12. Une particule est considérée comme unique dès lors que les particules contenant séparément Ca et Pb possèdent plus de 3 pixels en commun (Figure 12).

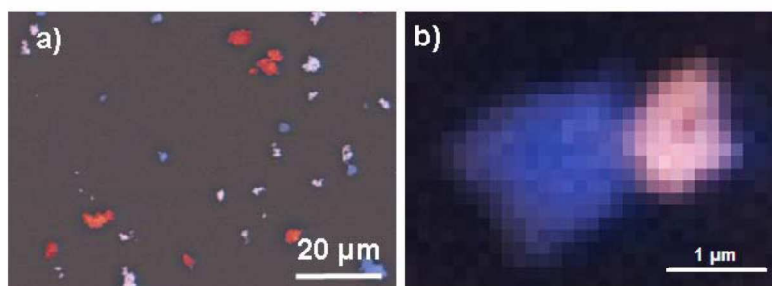


Figure 12 : (a) Images de microscopie électronique recolorée de particules riches en Ca (bleu), en Pb (rose) et de particules mixtes Pb/Ca (rouge) obtenues en milieu turbulent à RH = 50% et collectées par impaction sur l'étage $2,5 < Da < 10 \mu\text{m}$ (b) Image détaillée d'un agglomérat PbSO₄-CaCO₃ présentant plus de 3 pixels communs.

Nous avons vérifié que l'existence de particules mixtes observées était dû à un phénomène d'agrégation se produisant dans le flux turbulent et non à une agglomération des particules lors de leur impaction successive de poudre de CaCO_3 et de PbSO_4 . Les diamètres géométriques moyens sont également obtenus grâce à l'analyse des images électroniques permettant de tracer les diagrammes de ΔN_{ind} , ΔN_{Ca} , ΔN_{Pb} et $\Delta N_{\text{Pb/Ca}}$ par tranche de $0,5 \mu\text{m}$ (Figure 13). ΔN_{ind} est le nombre de particules individuelles, ΔN_{Ca} et ΔN_{Pb} sont les nombres de particules contenant respectivement Ca et Pb, et $\Delta N_{\text{Pb/Ca}}$ le nombre de particules mixtes.

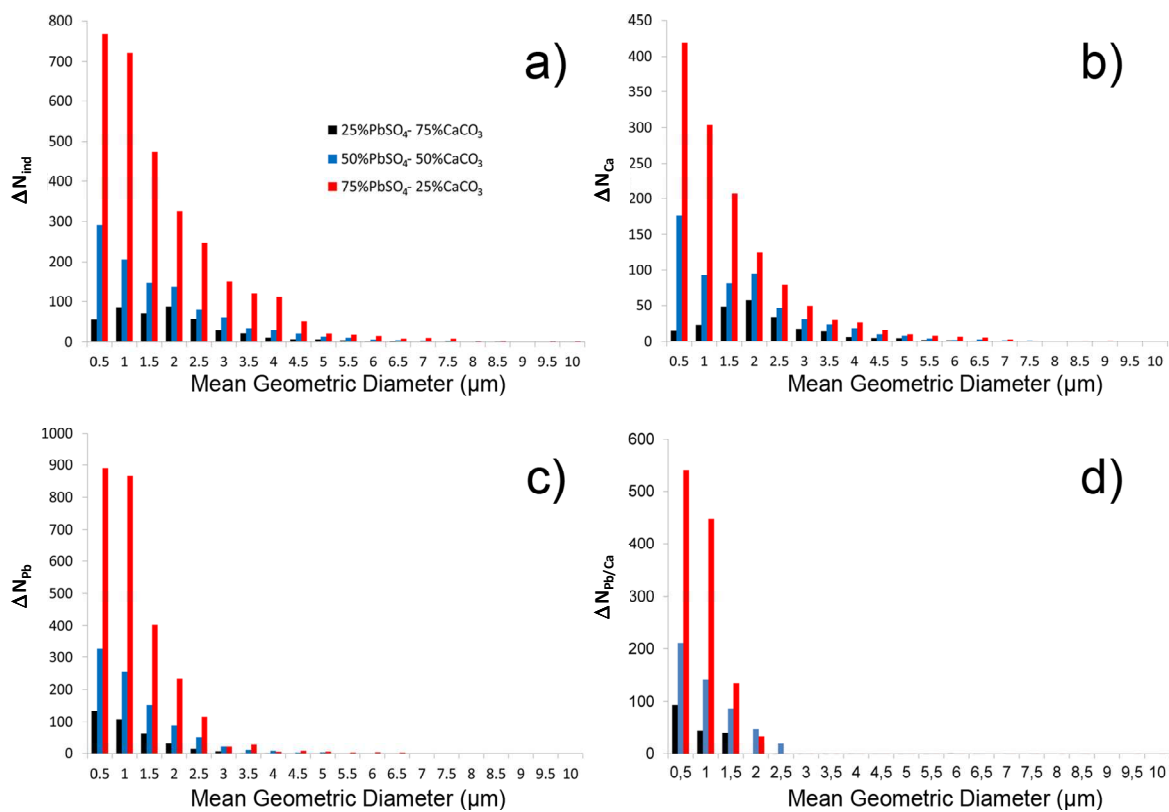


Figure 13 : Nombre de particules individuelles en fonction du diamètre géométrique moyen D_G collectées dans la gamme $2,5 < D_a < 10 \mu\text{m}$, pour une humidité de 50 % et un temps de résidence dans le flux turbulent de 30 min. (a) Nombre total de particules individuelles, (b) nombre de particules de Ca, (c) nombre de particules de Pb, (d) nombre de particules mixtes Pb/Ca (Falgayrac et al., 2012)

A la simple vue des diagrammes on constate qu'une proportion plus importante de PbSO_4 dans le mélange des poudres initiales, provoque plus de particules mixtes et avec une plus grande proportion de fines particules. Le flux turbulent et la densité massique élevée du plomb expliquent les collisions particule-particule et particule-paroi du réacteur ainsi que l'abrasion ou la fragmentation de grosses particules en fines particules. Les interactions entre particules et avec les parois, produisent probablement des charges de surface qui assurent la cohésion inter-particules, laquelle expliqueraient la formation de particules en mélange

interne. L'analyse des particules en mélange interne par Raman, ToF-SIMS et MEB-EDX ne montre aucune réaction chimique. Ce résultat est en accord avec l'étude précédente montrant l'interaction des particules de PbSO_4 avec une surface de calcite en air humide (voir § 3.1.1).

- **Réactivité des particules en mélange interne de PbSO_4 et de CaCO_3 avec condensation d'eau**

Il n'a pas été possible de réaliser une condensation d'eau en milieu turbulent. La condensation d'une fine pellicule d'eau à la surface des agrégats a été réalisée après impaction des particules sur supports. La condensation d'eau conduit à des mélanges complexes de $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, PbCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 et PbSO_4 dont le nombre augmente avec le temps de contact des particules mixtes avec un film d'eau. Un exemple est donné sur la figure 14. Les images ToF-SIMS montrent le recouvrement de la surface de la particule par Ca et Pb après déshydratation complète, qui ne correspond pas à la distribution des espèces obtenue en imagerie Raman. La profondeur d'analyse en ToF-SIMS n'excédant pas 3 nm, le recouvrement est probablement dû au dépôt des espèces les plus solubles, telle que $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figure 14 – 3^{ème} ligne).

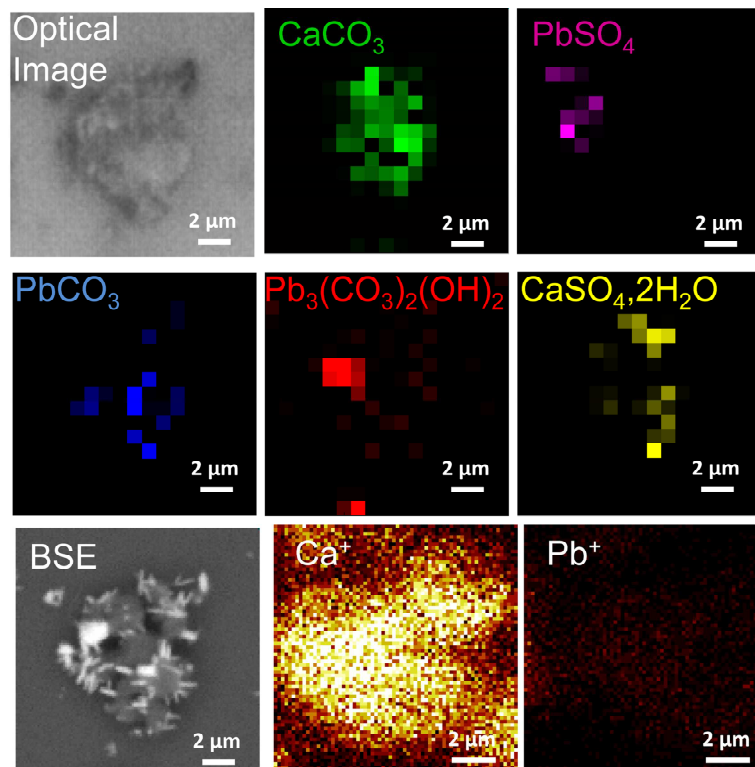


Figure 14 : Agrégat de $\text{PbSO}_4/\text{CaCO}_3$ collecté sur l'étage $2.5 < \text{Da} < 10 \mu\text{m}$ après introduction de 25% de PbSO_4 et 75 % de CaCO_3 puis exposé 6h à un film d'eau. 1^{ère} et 2nde lignes : image optique et images Raman des espèces identifiées dans l'agrégat ($\lambda = 633 \text{ nm}$) – 3^{ème} ligne : image MEB en BSE et images ToF-SIMS obtenues en mode positif de la surface de l'agrégat ($m/z = 40$ pour Ca et $m/z = 208$ pour Pb).

L'hydrocerussite, la cerussite et le gypse sont typiques des produits formés lors de la réaction chimique entre particules de PbSO_4 et CaCO_3 , induite par la présence d'un film liquide à l'interface entre les particules comme nous l'avons montré dans le § 3.1.1. Ces agglomérats micrométriques de fines particules peuvent à leur tour être dispersés par le flux turbulent, conduisant à la formation de particules de plus petite taille.

Nous avons montré dans ce travail original que, dans l'atmosphère les particules d'origine naturelle et industrielle, riches en métaux, pouvaient interagir entre elles. Cette interaction se produit par l'action de flux turbulent pour former des particules fines en mélange interne qui réagissent chimiquement entre-elles lorsque de l'eau se condense sur leur surface. Cela génère des particules plus fines, donc plus aisément respirables, et de composition différente de celle des particules sources.

Conclusion

Toutes les expériences de laboratoire réalisées entre les particules de sels métalliques susceptibles d'être émises par les activités industrielles métallurgiques, montrent que celles-ci sont réactives vis-à-vis de la calcite, minéral omniprésent dans la matière minérale atmosphérique. Cette réactivité est initiée par la présence d'eau condensée sur la surface des particules et est augmentée en présence de particules hygroscopiques. La mise en présence de mélanges particulaires de sels métalliques et de calcite avec le dioxyde d'azote sous humidité, provoque des changements de spéciation des métaux vers des espèces très hydrosolubles. Ce changement de spéciation, combiné à la formation de particules microniques et submicroniques, augmente considérablement la biodisponibilité des métaux pour l'homme et les écosystèmes et donc les risques toxicologiques.

2. Effet du dépôt d'acides gras sur la capture du dioxyde d'azote (NO₂) par des cristaux de NaCl en atmosphère humide.

Le travail présenté dans ce paragraphe est une contribution à la connaissance de la chimie hétérogène atmosphérique se produisant entre des particules d'aérosol marin d'origine naturelle et des gaz émis par les activités humaines (NO, NO₂ notés NO_x). Les travaux ont été initiés par la thèse de S. Scolaro (2009) qui a abordé le problème par deux approches complémentaires. L'une concerne la détermination des coefficients de capture, par des mesures cinétiques et l'autre l'étude des solides par des techniques à haute résolution spatiale. Ces deux approches ont utilisées les expertises du laboratoire de Physico Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A) et du LASIR. Des mesures effectuées sur des particules collectées dans des zones côtières fortement anthropisées, montrent un déficit important en chlore, de l'ordre de 30 à 80 %, par rapport à la stœchiométrie de NaCl, qui est le minéral le plus abondant de l'aérosol marin. De plus, des particules de NaNO₃ sont systématiquement détectées dans les masses d'air d'origine marine en proximité des zones polluées. Les processus de chimie troposphérique responsables de ce déficit en chlore concernent un tonnage important d'aérosols marins. Chaque année plus de 10 gigatonnes de sels marins sont propulsés dans troposphère sous forme d'embruns par l'action des vagues déferlantes. Par ailleurs, des quantités importantes de NO_x sont rejetées dans le monde par les activités de transport et de chauffage utilisant la combustion dans l'air. La transformation des oxydes d'azote dans l'atmosphère est très complexe. Les propriétés oxydante et photo-oxydante de la troposphère transforment finalement les NO_x en HNO₃ après plusieurs jours. Toutefois NO₂ possède une rémanence de quelques jours et une abondance qui peut atteindre 140 µg/m³ dans des zones fortement urbanisées. Les cartes de NO₂ atmosphérique établies à partir de la détection par satellite (qui utilise la spectrométrie d'absorption du rayonnement solaire) montrent effectivement de fortes concentrations dans les zones anthropisées. Le passage des masses d'air d'origine marine sur les zones portuaires industrialisées provoque des déficits importants en chlore des particules de NaCl et l'apparition de particules de nitrate de sodium (NaNO₃) (Georgieva et al., 2007; Rimetz-Planchon, 2007). La compréhension de l'émission de Cl dans l'atmosphère est très importante car des composés chlorés sont impliqués, en particulier, dans la destruction de la couche d'ozone stratosphérique et la formation de l'ozone troposphérique (Finlayson-Pitts and James N. Pitts, 2000). De plus, les propriétés physico-chimiques des aérosols vont être profondément modifiées avant leur retombées au sol.

L'importance de la chimie des aérosols marins dans la troposphère polluée par les NO_x a inspiré de nombreux travaux de laboratoire depuis plus de 40 ans (Finlayson-Pitts, 2009; Rossi, 2003). NO_2 (N_2O_4) a la réputation d'être une espèce peu réactive vis à vis de NaCl par rapport à la réactivité de NO_3 , N_2O_5 , et HNO_3 . Tous les travaux soulignent l'importance capitale de l'humidité et des propriétés de déliquescence et d'efflorescence de NaCl sur les processus chimiques de transformation de NaCl par les NO_x . Il est à noter que l'étude de la chimie entre NaCl et les composés oxygénés de l'azote ne peut constituer qu'une première approximation de la chimie hétérogène atmosphérique des aérosols marins. Les particules d'aérosol marin sont des mélanges internes complexes et dynamiques de solides et de liquides au niveau de la particule individuelle, des exemples sont donnés dans la Partie 2 de ce mémoire sur des échantillons prélevés dans la région de Dunkerque. Dans des conditions d'évaporation lente, à pression et température constantes, une gouttelette d'eau de mer se transforme en petites particules de CaCO_3 et $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avant l'apparition de cristaux de NaCl dès une réduction de volume de 10%. Ce sont les cristaux les plus abondants, puis les évaporites mineures MgSO_4 , MgCl_2 , NaBr et KBr , cristallisent selon le degré de déshydratation et les produits de solubilité. Par ailleurs, les composés organiques représentent une part importante de la masse des aérosols marins et les acides gras : acides palmitique, stéarique et oléique etc. sont une partie du revêtement de la surface des particules marines (Laskin et al., 2012b; Mochida et al., 2002; Mochida et al., 2007; Seidl, 2000; Tervahattu et al., 2005). Ils proviennent principalement de l'eau de surface de la mer et ont pour origine la décomposition du phytoplancton (Mochida et al., 2002; Tervahattu et al., 2002a). Le rôle de ces acides gras dans la chimie atmosphérique a été évoqué par plusieurs auteurs (Donaldson and Vaida, 2006; Mochida et al., 2007; Rouviere and Ammann, 2010; Smoydzin and von Glasow, 2007; Stemmler et al., 2008) et est résumé dans la thèse de S. Scolaro (2009). La présence d'acides gras à la surface des particules marines a été mise en évidence par spectrométrie ToF-SIMS (Falgayrac, 2006; Tervahattu et al., 2002b).

2.1. Caractérisation de la phase gaz et mesure des coefficients de capture de NO_2 par NaCl polycristallin.

La première partie de la thèse de S. Scolaro (2009) est une contribution à la connaissance des processus chimiques entre le NO_2 et du NaCl polycristallin recouvert ou non d'acides gras (acides palmitique et stéarique) en atmosphère humide. Ces études de laboratoire concernent l'analyse de la phase gaz et de la phase solide par spectrométrie IRTF à

partir d'un dispositif expérimental schématisé Figure 15. Une atmosphère de NO_2 dilué dans de l'azote, avec une humidité relative variant de $\text{RH} = 0$ à 80% , a été reconstituée dans une cellule. Le sel marin est représenté dans la cellule par des pastilles de NaCl polycristallin. Les concentrations des espèces gazeuses sont mesurées au cours de l'exposition par spectrométrie d'absorption IR. Les nouvelles phases solides sont détectées également par FTIR. En présence de vapeur d'eau, NO_2 , en équilibre avec N_2O_4 , donne lieu après un certain délai à des composés secondaires HNO_3 , HNO_2 et NO . Toutefois dans les conditions expérimentales les concentrations de ces espèces restent faibles et sont négligées devant la capture de NO_2 par NaCl et devant la production de NOCl . Le recouvrement des pastilles de NaCl a été effectué par « dip coating » dans une solution alcoolique (S. Scolaro, 2009).

La mise en présence de NO_2 et de NaCl en milieu humide provoque la diminution rapide de la concentration de NO_2 et l'apparition concomitante de NOCl . La présence de NaNO_3 sur les pastilles est détectée par les bandes d'absorption IR de NO_3^- .

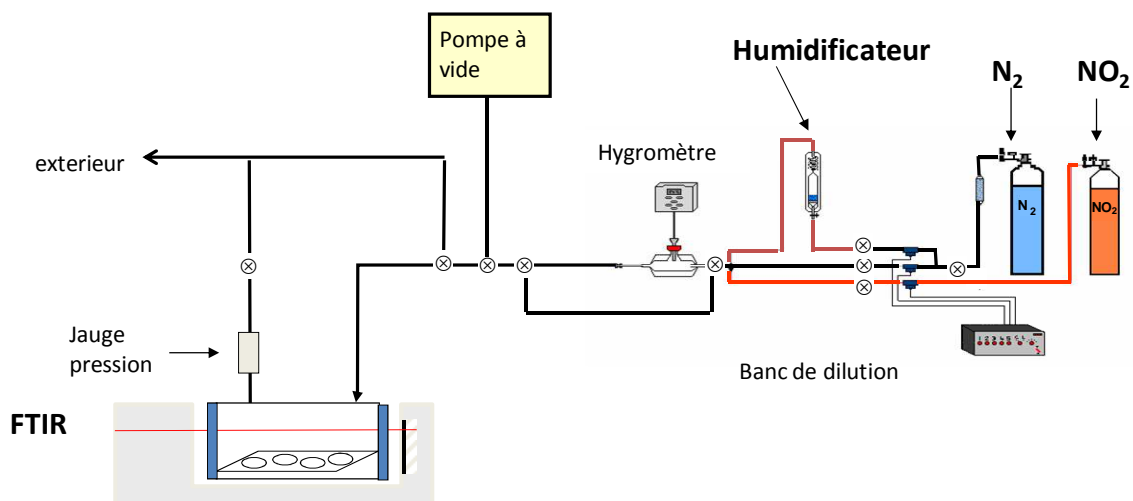


Figure 15 : Schéma du montage expérimental permettant d'exposer des surfaces solides à des gaz réactifs en conditions de concentrations et d'humidité contrôlées (Scolaro et al., 2009b).

Le coefficient de capture (γ) permet de mesurer l'aptitude de NO_2 gaz à disparaître en présence de NaCl . Le coefficient de capture (γ) est un paramètre sans dimension qui représente la probabilité qu'a une espèce gazeuse à être irréversiblement absorbée par une surface. Ce paramètre dépend des conditions expérimentales (Finlayson-Pitts and James N. Pitts, 2000). Les résultats des mesures de γ en fonction de l'humidité relative, en présence ou non d'acides gras (palmitique C_{16} et stéarique C_{18}), sont donnés sur la Figure 16.

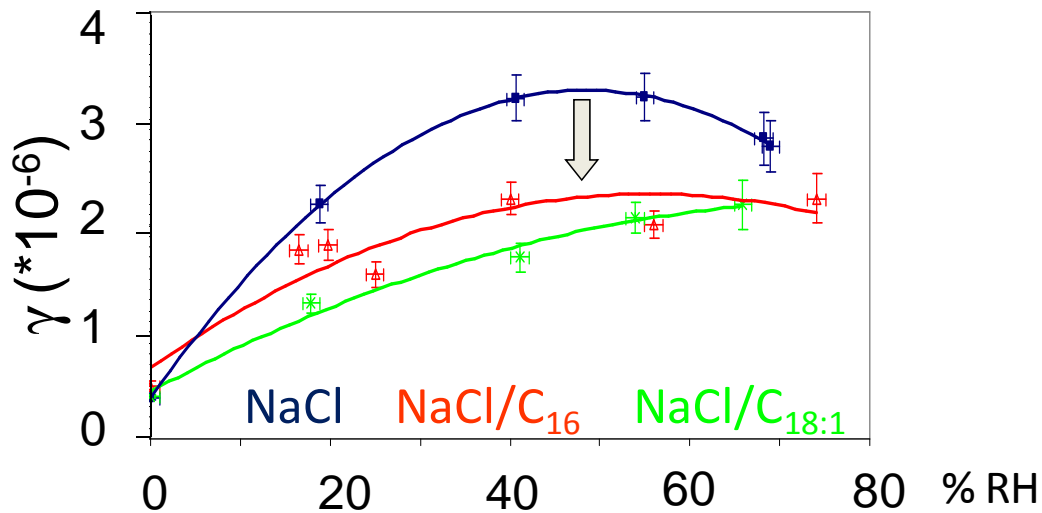
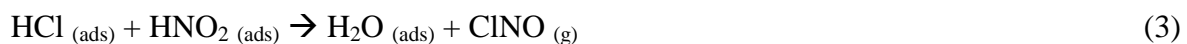
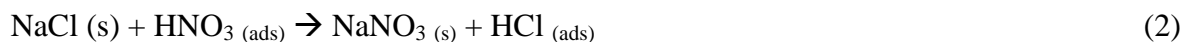
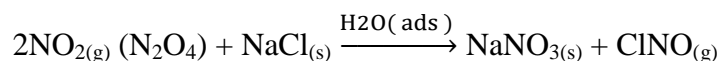


Figure 16 : Evolution de la capture (γ) de NO_2 par des pastilles de NaCl recouvertes ou non de sels d'acides gras en fonction de l'humidité relative (% RH). (Scolaro et al., 2009b).

Les coefficients de capture de NO_2 par NaCl augmentent avec l'humidité relative pour atteindre un maximum vers $\text{RH} = 50\%$. Cette tendance est également observée en présence ou non d'acides gras avec une baisse d'environ 30% lorsque les pastilles de NaCl en sont recouvertes. Les valeurs des coefficients de capture de HNO_3 par NaCl sont plus élevées d'un facteur 10^4 que ceux de NO_2 dans des conditions expérimentales analogues (Hoffman et al., 2003). γ augmente avec la valeur du RH de déliquescence de NaCl ($\text{RH} \sim 75\%$) et il diminue avec le dépôt des acides gras C_{16} et C_{18} . Ces résultats indiquent une résistance apparente du dépôt d'acide gras à la capture de NO_2 par NaCl comparable à celle de la capture de HNO_3 (Rouviere and Ammann, 2010; Stemmler et al., 2008). En résumé, la mise en présence de NaCl polycristallin avec du NO_2 (N_2O_4) en atmosphère humide provoque la diminution de la concentration en NO_2 dans la phase gaz avec la production de NOCl et de NaNO_3 en présence ou non d'acides gras selon les processus suivants :



le bilan réactionnel est donc :



l'eau se comporte d'une certaine façon, comme un catalyseur.

2.2. Caractérisation de la surface de cristaux de NaCl, sans et avec recouvrement d'acides gras, après capture de NO₂ en atmosphère humide.

Ce travail a été initié dans la thèse de S. Scolaro (2009) et complété ensuite par des investigations supplémentaires. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux mécanismes physicochimiques se produisant à la surface de monocristaux de NaCl clivés suivant la face {100} après capture de NO₂ en atmosphère humide, en présence ou non de dépôts d'acides gras. La face {100} obtenue par clivage des monocristaux de NaCl est représentative des faces des cristallites de NaCl obtenues par évaporation de l'eau de mer. La présence d'acides gras à la surface des gouttelettes, ou sous forme micellaire dans l'eau, ne semble pas modifier notablement la morphologie des micro cristaux de NaCl, qui est toujours observée comme quasi cubique dans les particules marines (voir Partie 2).

L'analyse des phases solides a utilisé les performances de la microimagerie Raman en lumière polarisée, de la microscopie à force atomique (AFM) en mode « tapping » ainsi que de la spectrométrie de surface ToF-SIMS.

- Etude du système NaCl {100} – NO₂ – H₂O

Les résultats combinés des deux techniques résolues spatialement à l'échelle micrométrique (imagerie Raman) et nanométrique (AFM) ont mis en évidence l'évolution de la surface du monocristal de NaCl {100} exposée à des atmosphères de différentes humidités (RH = 0-80%). Les résultats ont permis d'élucider les mécanismes de formation et de migration de nanocristaux de NaNO₃. Ce travail a fait l'objet d'une publication (Scolaro et al., 2009a). L'exposition de la face {100} d'un cristal de NaCl à une atmosphère sèche (RH = 0%) de NO₂ (~10¹⁵ moléc/cm³) pendant 30 minutes conduit à la formation d'une monocouche de surface de NaNO₃ liquide, en accord avec la littérature (Zangmeister and Pemberton, 1998; Zangmeister and Pemberton, 2001). Ceci s'explique par la présence d'une monocouche d'eau résiduelle en surface de NaCl, couche qui persiste dans nos conditions expérimentales d'exposition (T = 20°C et P = 1 atm) et qui favorise la formation des nitrates en surface (Yoshitake, 2000). L'exposition de cette monocouche de NaNO₃ à une humidité relative,

même faible, permet la migration des ions NO_3^- dans la couche de surface mobile et la formation de nanocristaux de NaNO_3 de forme tétraédrique, de taille inférieure à $0.5\mu\text{m}$. La formation d'îlots de NaNO_3 est interprétée par la migration de NO_3^- dans les couches d'eau adsorbée qui renouvelle la surface de NaCl et la rend de nouveau accessible à la réaction avec NO_2 . L'organisation des nanocristaux en microagrégats est d'autant plus facilitée que l'humidité relative (RH) est élevée. Quand le RH dépasse 50%, la forme tétraédrique des nanocristaux évolue vers une morphologie rhomboédrique et vers une taille supermicronique. L'imagerie Raman en lumière polarisée a mis en évidence le changement d'orientation cristalline. Bien avant la déliquescence de NaNO_3 en présence de NaCl (RH~70%), une phase aqueuse contenant une solution de NaNO_3 est observée par microspectrométrie Raman et montre la coexistence de NO_3^- en solution et de cristaux de NaNO_3 . La formation de NaNO_3 de taille nanométrique sur la surface de NaCl favoriserait la déliquescence de NaNO_3 pour des RH plus faibles. Lorsque l'humidité relative atteint le point de déliquescence de NaCl (~75%) la surface adsorbe rapidement les molécules d'eau et se transforme en gouttelettes. Un schéma résumant l'ensemble de l'évolution du système est présenté en Figure 17.

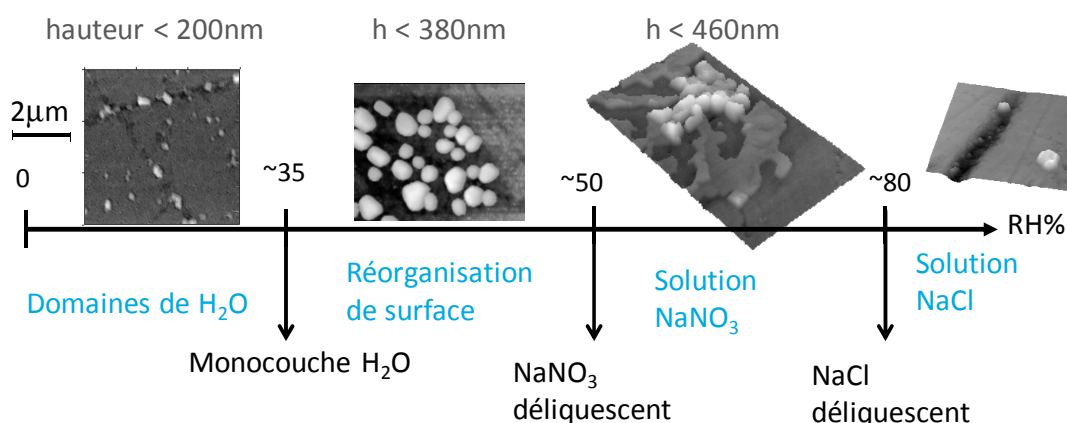


Figure 17 : Schéma représentant l'évolution de la surface de $\text{NaCl}\{100\}$ exposée à NO_2 ($\sim 10^{15}$ moléc/cm³) pour différentes humidités relatives. Imagerie AFM : en blanc sont représentés les îlots de NaNO_3 (avec h la hauteur des îlots), en gris la surface de NaCl .

- **Etude du système $\text{NaCl}\{100\}$ – Acide gras $\text{C}_{18:0}$**

Le dépôt d'acide gras sur des surfaces de monocristaux de $\text{NaCl}\{100\}$ a été préparé par évaporation de l'acide stéarique ($\text{C}_{18:0}$) et par condensation des vapeurs sur la surface des cristaux suivant la méthode décrite par Stemmler et al. (2008). Les imageries AFM et ToF-SIMS montrent que la technique de préparation conduit à un dépôt relativement homogène d'une couche de tensioactif sur toute la surface de NaCl , d'une épaisseur comprise entre 3 et 5 nm (Figure 18a et b). Cette épaisseur de couche correspond à l'ordre de grandeur d'une à

deux longueurs de chaîne alkyle (2.5nm). Les images montrent également la cristallisation localisée d'acide gras sur quelques îlots de surface. L'imagerie Raman et la mesure des rapports d'intensité des bandes Raman, attribuées aux elongations symétriques et asymétriques des CH₂ des chaînes alkyles, ($R_1 = I_{2880}/I_{2845}$) (Lis et al., 1977 ; Vogel and Gruger, 1996), nous permettent de confirmer l'homogénéité du dépôt à l'échelle du micron, de mettre en évidence la conformation trans des chaînes d'acide gras dans les dépôts (Figure 18-c) et confirme la forme cristallisée de l'acide stéarique dans les îlots micrométriques. L'analyse en profondeur de la surface par ToF-SIMS montre la présence d'une fine couche d'eau entre la couche d'acide gras et NaCl, correspondant à l'eau résiduelle d'adsorption sur la surface de NaCl. Ces résultats sont proches des conditions de recouvrement observées pour des particules de sels marins prélevées dans l'atmosphère et notre modèle de laboratoire semble réaliste.

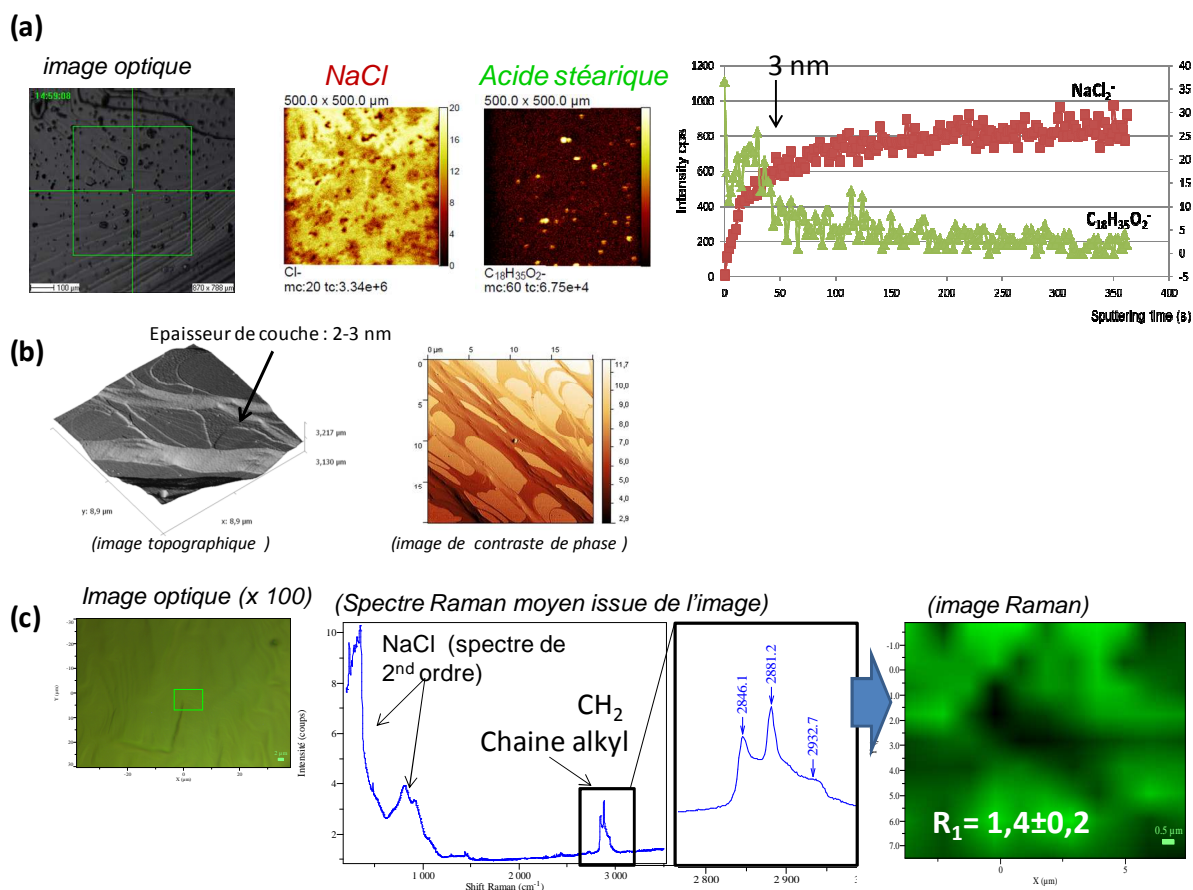


Figure 18 : Caractérisation d'une surface d'un cristal NaCl {100} recouvert d'acide stéarique par (a) imagerie ToF-SIMS et analyse en fonction de la profondeur (b) imagerie AFM et (c) imagerie Raman ($\lambda = 532$ nm).

Etude du système NaCl {100} – C₁₈.0 - NO₂

L'exposition de NaCl recouvert d'une monocouche d'acide stéarique à NO₂ (~10¹⁵ moléc/cm³) pour RH = 0% pendant 20 minutes conduit à la formation de nombreux cristaux de NaNO₃ solide aisément mis en évidence par les techniques d'imagerie employées (Figure 19). L'acide gras est détecté sur toute la surface par ToF-SIMS, y compris sur la surface des particules de NaNO₃ formées (Figure 19a). L'organisation des chaînes d'acide stéarique reste inchangée (Figure 19-b).

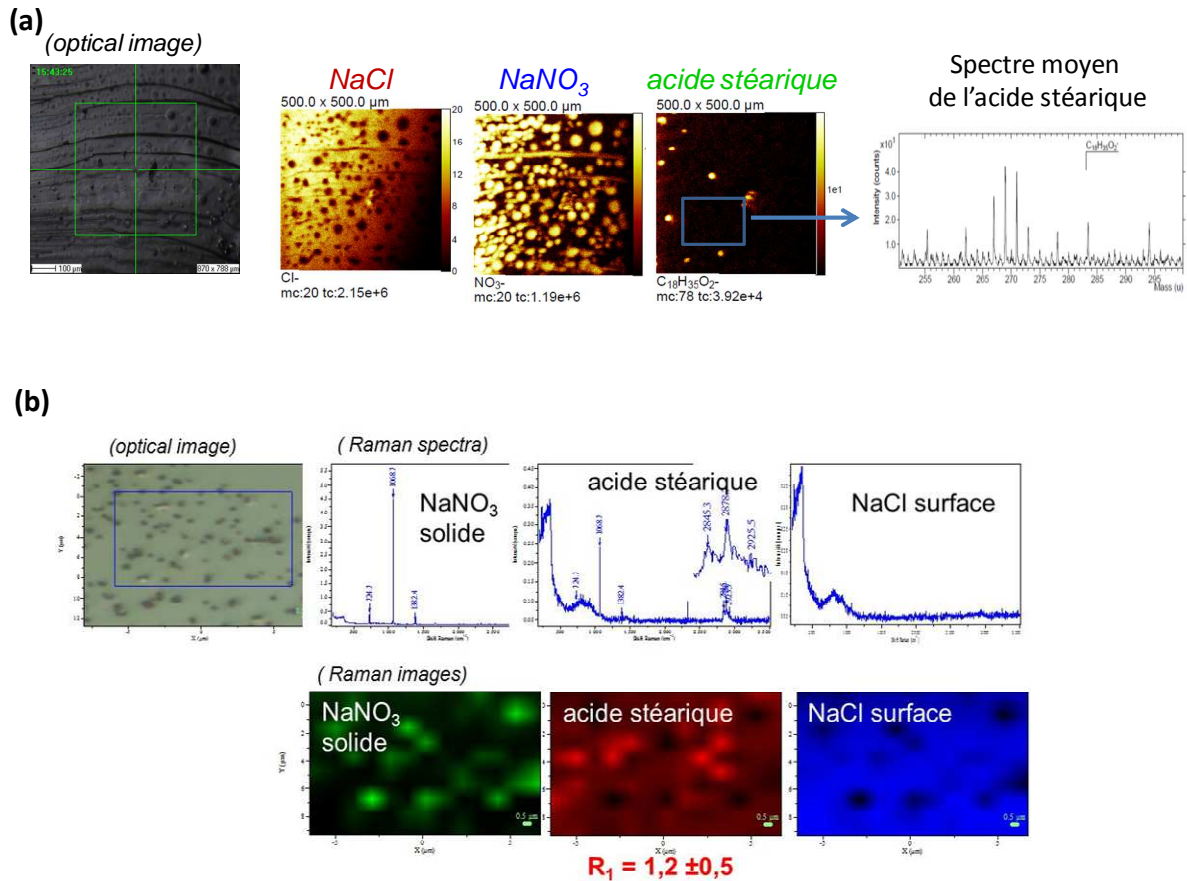


Figure 19 : Caractérisation d'une surface d'un cristal NaCl {100} recouvert d'acide stéarique et exposé à NO₂ (~10¹⁵ moléc/cm³ ; RH = 0% pendant 20 minutes) par (a) imagerie ToF-SIMS (b) imagerie Raman ($\lambda = 532$ nm)

L'analyse en fonction de la profondeur par ToF-SIMS montre clairement la présence d'une couche d'eau, mise en évidence par la présence d'un fragment OH, concomitant avec NaNO₃ solide et sous la couche d'acide gras estimée comme inférieure à 5nm (Figure 20).

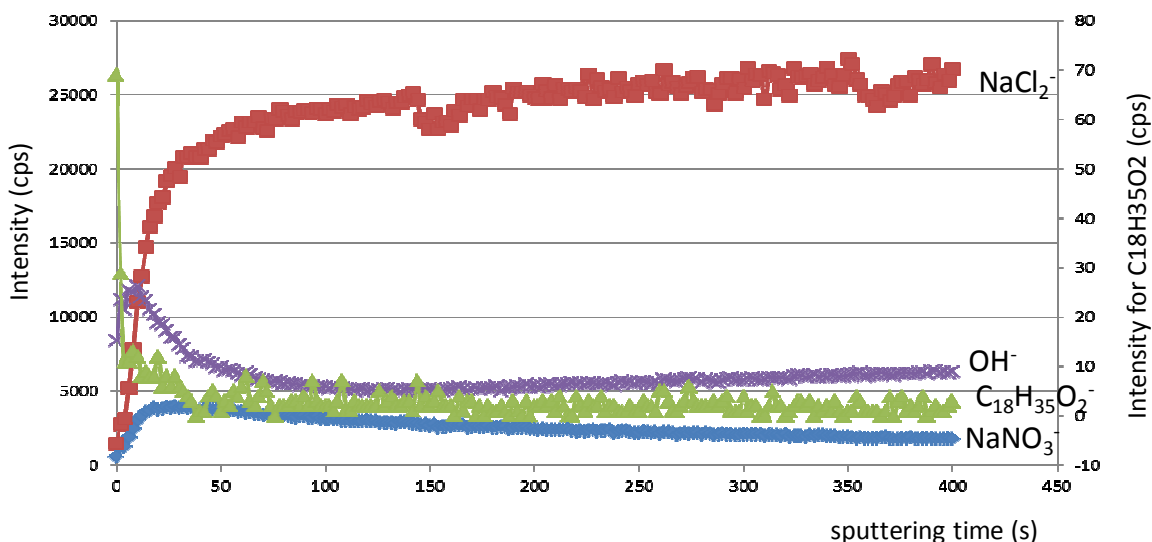


Figure 20 : Analyse de la surface de NaCl recouvert d'acide stéarique après exposition à NO_2 pendant 20 min à $\text{RH} = 0\%$ - Graphe représentant l'évolution des intensités des pics de masse mesurés en mode négatif de NaCl_2^- , OH^- , $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2^-$ et NaNO_3^- en fonction du temps d'abrasion de la surface (sputtering time).

L'analyse de la surface après réaction avec NO_2 dans les conditions décrites ci-dessus ($\text{RH} = 0\%$) montre que les dépôts d'acides gras gênent peu la réaction de NO_2 sur NaCl dans son rendement et dans son mécanisme. La formation de cristaux de NaNO_3 malgré le recouvrement de la surface par l'acide stéarique, ne peut s'expliquer que par la diffusion de NO_2 au travers des chaînes des molécules organiques. La réaction serait alors favorisée par la couche d'eau piégée en surface de NaCl sous les molécules amphiphiles. Les cristaux de NaNO_3 sont relativement séparés les uns des autres et n'ont pas tendance à évoluer pour $\text{RH} = 0\%$.

- **Etude du système $\text{NaCl}\{100\} - \text{C}_{18:0} - \text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$**

Dès l'exposition à une humidité relative de $\sim 45\%$ nous observons clairement une réorganisation de la surface. Les cristaux de nitrate de sodium s'agrègent puis disparaissent rapidement au profit de la formation d'une couche homogène ($< 3 \text{ nm}$) sur toute la surface, constituée de NaNO_3 déliquescent, d'eau et d'acide stéarique et mise en évidence par imagerie ToF-SIMS (Figure 21).

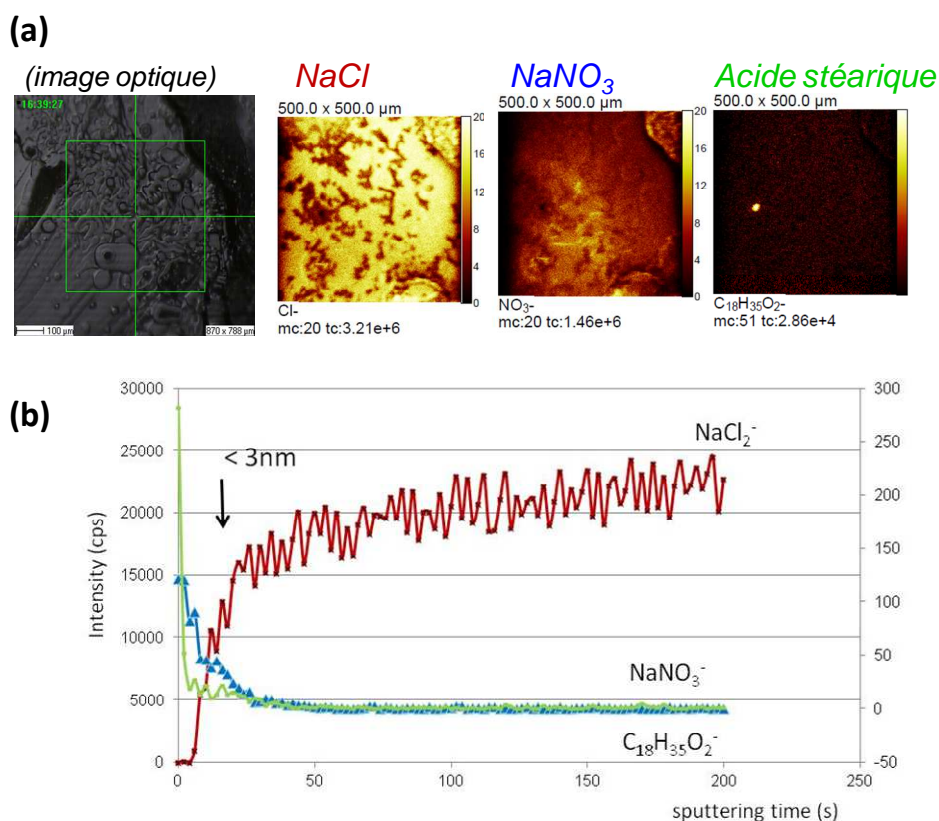


Figure 21 : Analyse par ToF-SIMS de la surface de NaCl recouvert d'acide stéarique après exposition à NO_2 pendant 20 min à $\text{RH} = 0\%$ puis évolution à $\text{RH} = 45\%$ - (a) Images ToF-SIMS de la surface (b) analyse en fonction de la profondeur

L'imagerie Raman montre la présence de l'eau, de NO_3^- et la désorganisation des chaînes alkyles sur la surface de NaCl après 1 h d'exposition à $\text{RH} = 45\%$ (Figure 22). Le système semble alors à l'équilibre et n'évolue plus avec le temps lorsque la couche liquide de surface est formée. Nous avons montré précédemment que sans la présence d'une couche d'acide gras, le système NaCl exposé à NO_2 à $\text{RH} = 45\%$ conduit, en deçà du point de déliquescence de NaNO_3 , à la formation de cristaux solide de NaNO_3 coexistant avec une couche de NO_3^- qui, à humidité fixe évolue pour former des cristaux supermicroniques. Des travaux antérieurs montrent que l'augmentation du pourcentage d'acide gras (acide palmitique) dans les particules de sels inorganiques diminue fortement le point de déliquescence du sel (Choi and Chan, 2002; Garland et al., 2005). La capture de l'eau et la formation d'une couche liquide de NO_3^- semblent donc être favorisées par la présence en surface de molécules amphiphiles, comme le montre nos résultats obtenus par analyse des surfaces. Ces observations ne sont pas sans conséquences pour la chimie et la physique atmosphérique. En effet, à une humidité relative proche du RH ambiant ($\sim 45\%$) dans la basse troposphère, la réaction de NO_2 sur NaCl en présence de d'acide gras conduit *in fine* à la formation d'une couche de surface

liquide, en deçà du point de déliquescence de NaCl, et de celui de NaNO₃ et donc à une modification des propriétés d'hygroscopicité des particules. Cette modification des propriétés d'hygroscopicité des particules marines peut avoir un impact notable sur les propriétés optiques de l'atmosphère et sur les précipitations.

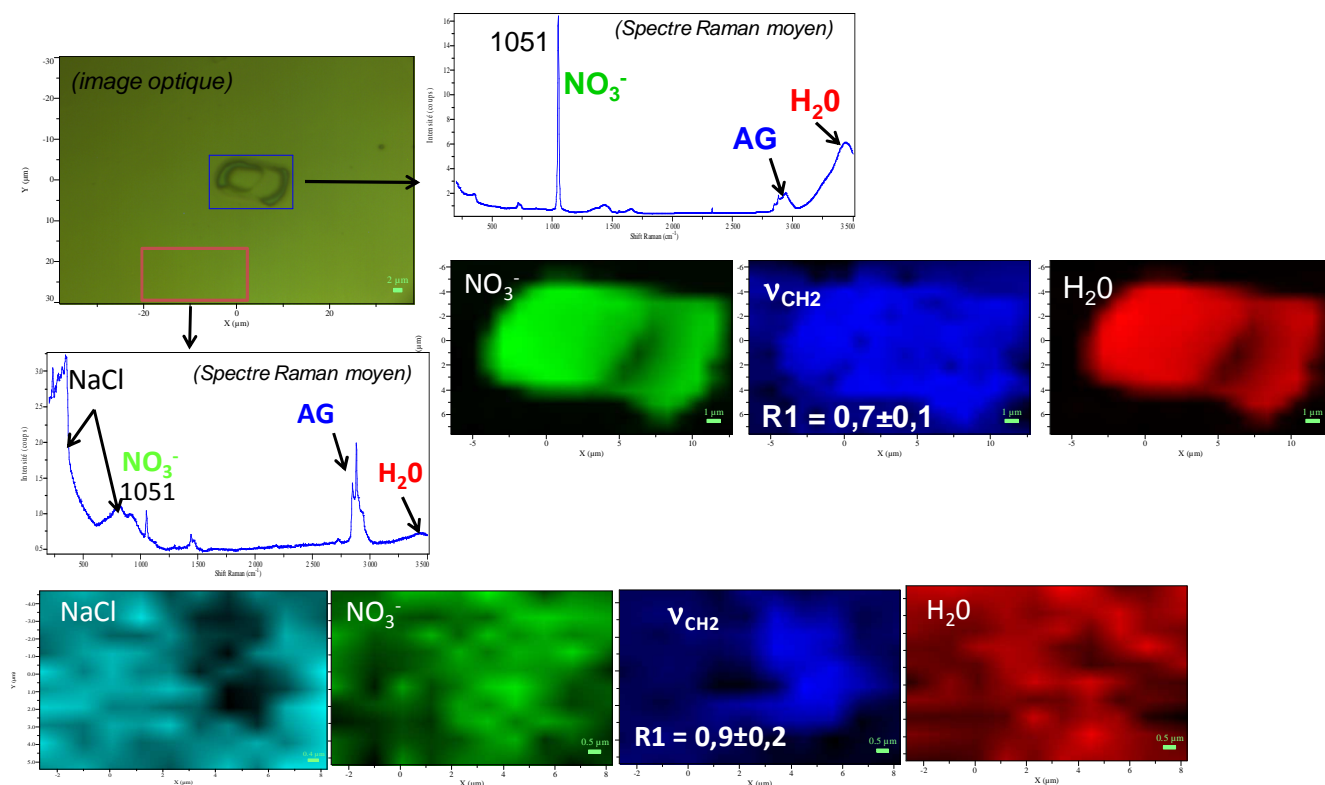


Figure 22 : Images Raman la surface de NaCl recouvert d'acide stéarique après exposition à NO₂ pendant 20 min à RH = 0% puis évolution à RH = 45 % ($\lambda = 532$ nm).

Conclusion

Bien que les résultats des études cinétiques (mesures macroscopiques) prédisent une diminution de la réactivité de NaCl vis-à-vis de NO₂ allant de 30 à 50 % lorsque la surface est recouverte d'acide gras, montrant ainsi une tendance au rôle protecteur des molécules tensioactives, nos études de surface mettent en évidence la formation de NaNO₃. Celle-ci est favorisée par la présence d'eau en surface des particules et ce malgré la présence d'une couche d'acide gras. Le mécanisme de transformation de NaCl ne semble pas affecté par les tensioactifs. La présence d'une couche homogène d'un mélange d'acide gras et de nitrates est clairement mise en évidence lors de l'exposition du système à humidité ambiante. Elle montre la modification des propriétés d'hygroscopicité des particules. L'épaisseur du revêtement et la longueur de la chaîne alkyle sont des paramètres importants quant au rôle protecteur de

l'acide gras. L'épaisseur du revêtement est très conditionnée par la méthode de dépôt qui peut amener à sur-dimensionner le revêtement d'acide gras par rapport aux conditions atmosphériques réelles.

Les résultats des études, sur des modèles de laboratoire, de la réaction du composé majoritaire du sel de mer, NaCl, avec l'oxyde d'azote, NO₂, le plus abondant dans un air pollué et ce dans des conditions atmosphériques simplifiées, présentent des convergences évidentes avec les résultats des analyses des particules d'aérosol marin prélevées dans des zones urbanisées. Un déficit important (30-80%) en chlorure par rapport à la stoechiométrie de NaCl est compensé par un apport important en anion NO₃⁻. Les microimageries de diffusion Raman, d'AFM, d'émission X et ToF-SIMS ont mis particulièrement en évidence des mélanges internes de NaNO₃, de NaCl et de matière organique incluant des acides gras au niveau de la particule individuelle d'aérosol marin ayant séjourné dans un air pollué par NO_x.

La réaction entre NO₂ et les particules marines est probablement effective dans les conditions réelles de l'atmosphère, bien que les concentrations réelles soient nettement plus faibles (20 ppb) que dans les modèles étudiés (1000 ppm). Cette réaction hétérogène entre NO₂ et NaCl est compétitive avec celle impliquant HNO₃ et les particules marines. Les processus dépendent de la simultanéité de l'émission de NO₂ dans une masse d'air d'origine marine, avant toute transformation en HNO₃. Mis à part la disparition des oxydes d'azote de l'atmosphère par des retombées de NaNO₃, les implications en chimie atmosphérique les plus évidentes sont la production de NOCl qui, par un processus diurne produit Cl et NO et par un processus nocturne produit HCl et HNO₂ par hydrolyse. Ces implications incluent aussi la modification des propriétés d'hygroscopicité des particules marines induites par la présence des acides gras de surface.

Ces travaux récents ont fait l'objet de communications orales et une publication est en préparation.

3. Etude de la chimie des mélanges CsI/MoO₃ et CsI/H₃BO₃ sous vapeur d'eau à haute température.

Les aérosols et les gaz sont des vecteurs pour transporter par voie aérienne la matière radioactive (ou non) d'origine naturelle et anthropique à l'échelle locale, régionale et mondiale. Les gaz se dispersent rapidement dans l'atmosphère alors que les particules d'aérosol retombent sur le sol après un séjour plus ou moins long dans les masses d'air en circulation. Les envolées de sols désertiques sont la source la plus importante de matière particulaire radioactive naturelle (Baskaran, 2011; Hirose et al., 2008). Les activités industrielles du nucléaire sont les sources d'une radioactivité atmosphérique relativement faible. Les explosions nucléaires dans l'atmosphère ont été des sources d'émission massive d'aérosols comportant les matières radioactives des bombes et des résidus de l'explosion. Depuis l'arrêt des essais nucléaires dans l'atmosphère, les augmentations significatives de radioactivité détectées par les réseaux de surveillance sont relatives à des accidents de centrales. Les accidents les plus graves et les plus connus sont ceux de Tchernobyl (1986) et de Fukushima (2011) qui ont projetés de grandes quantités de matières radioactives sous la forme de gaz (⁸⁵Kr, ³³Xe) et de particules contenant des radioisotopes, entre autres : ¹³¹I, ¹³⁷Cs, ¹³²Te, ⁸⁹Sr, ⁹⁹Mo, ¹⁰³Ru, ¹⁴⁰Ba, ¹⁴⁴Ce, ²³⁹Np, ²³⁹Pu. L'accident grave de Three Miles Island (1979) n'a pas produit de dissémination de matière radioactive dans l'atmosphère, cette matière ayant été stoppée en grande partie par la barrière de confinement du réacteur.

Le « terme source » est l'expression technique utilisée pour décrire le rejet accidentel de matières radioactives à partir d'une installation nucléaire dans l'environnement. Ce ne sont pas seulement les niveaux de radioactivité libérée qui sont importants mais aussi leur répartition dans le temps ainsi que les formes physico chimiques de ces matières. Lors de l'accident de Tchernobyl, l'évaluation des rejets dans l'atmosphère a montré que la totalité des gaz (Xe et Kr) du cœur s'est échappé ainsi que 30 à 60 % des formes les plus volatiles de l'iode, du tellure et du césium, alors qu'une plus faible proportion de combustible (~ 3%) était rejetée dans l'environnement et que les produits de fission et les actinides dispersés (⁹⁹Mo, ¹⁰³Ru, ²³⁹Pu, ...) étaient rejetés dans les mêmes proportions (~3%). Le terme source de l'accident de Fukushima est analogue à celui de Tchernobyl avec des répartitions différentes et des quantités moindres d'environ 10% (source IRSN) des quantités émises par Tchernobyl. Du point de vue radiotoxique ¹³¹I et ¹³⁷Cs sont les principaux radio-isotopes à prendre en considération, car ils sont à l'origine de la majeure partie de la radio-exposition à laquelle les populations ont été soumises lors des accidents de réacteur nucléaire. Entre 1988 et 2010 le

programme international PHEBUS s'est déroulé à Cadarache (Lacoue-Negre, 2010; Lewi et al., 1998; Mélaney, 2012; Schwarz et al., 1999). Il avait pour but de contribuer à la connaissance des phénomènes survenant lors d'un accident grave de fusion du cœur d'un réacteur à eau pressurisée (REP). Ces derniers sont la technologie choisie en France pour l'énergie électronucléaire. Les 5 expériences menées pendant le programme PHEBUS ont été réalisées sur un réacteur expérimental reproduit au 1/5000 pour reproduire une fusion de cœur dans des conditions contrôlées. L'analyse des résultats a permis de confirmer, entre autre, que les produits de fission volatils sont principalement l'iode et le césium.

Le travail présenté dans ce paragraphe a été initié par une collaboration avec le Laboratoire d'Expérimentation, Environnement et Chimie (L2EC) de l'IRSN (Cadarache). Les recherches s'inscrivent dans le volet 1 du programme « terme source » : la chimie de l'iode dans le circuit primaire d'un REP (CHIP). L'objectif du travail intégré dans le programme CHIP est de fournir des données expérimentales sur les transformations physico chimiques de l'iode et du césium libérés par la fusion du cœur du réacteur dans le circuit primaire en présence de vapeur d'eau et d'autres produits de fission (I, Cs, Mo, Rb, Te ...) ou d'éléments du réacteur (B, Ag, In, Cd ...). Les études expérimentales ont particulièrement concerné les systèmes chimiques {I, Cs, Mo, O, H} et {I, Cs, B, O, H} avec des isotopes stables à partir des spécifications du programme CHIP qui fixent les éléments considérés comme prioritaires pour la chimie de l'iode (Cantrel et al., 2008). La formation de l'iodure de césium CsI et l'émission concomitante d'importantes quantités de molybdène et de bore ont été mise en avant lors des essais PHEBUS.

Un réacteur de laboratoire, reproduisant autant que possible, les conditions thermohydrauliques du circuit primaire en condition de fusion de cœur d'un REP, a été conçu et construit au L2EC (IRSN). Le système {I, Cs, Mo, O, H} a été étudié par introduction de CsI et MoO₃ par sublimation sous flux de vapeur d'eau. Les produits formés dans la phase gaz et solide ont été collectés et analysés par des méthodes d'analyses globales élémentaire (ICP-MS) et moléculaire (absorption UV-visible). Une attention particulière a été portée sur l'analyse résolue spatialement pour l'étude des solides condensés et sur les particules collectées par filtration. La microspectrométrie Raman s'est révélée particulièrement efficace dans l'identification des phases riches en molybdène au niveau de la particule individuelle. Le système {I, Cs, B, O, H} a été étudié en introduisant sous vapeur d'eau CsI par sublimation et H₃BO₃ par un générateur spécifique. Les produits formés ont été analysés par les mêmes techniques analytiques que celles mises en œuvre pour le système {I, Cs, Mo, O, H}. Les résultats expérimentaux sont détaillés dans les thèses de M. Lacoue-Negre (2010) et M.

Gouello (2012). Une partie importante des travaux a été consacrée à la simulation de la chimie et du transport des particules dans le dispositif expérimental. Le code de calcul SOPHAEROS développé à l'IRSN en partenariat avec son homologue allemand GRS (Gesellschaft für Anlagen und Reaktorsicherheit) a été utilisé sous la direction de F. Cousin, L. Cantrel et H. Mutelle. Le code SOPHAEROS v1.3 (Cousin et al., 2008) appliqué aux expérimentations effectuées dans le montage, permet de simuler la plupart des phénomènes pouvant se produire dans un fluide gazeux réactif en écoulement laminaire, à l'exception des réactions hétérogènes. La physico-chimie des produits formés en phase gaz, la taille des particules, les condensations et les dépôts sont les données prédites par le code. Le bon accord entre les observables expérimentaux et les simulations repose sur un choix judicieux de paramètres basés sur la thermodynamique des équilibres chimiques, la nucléation, l'agglomération, la condensation et la sédimentation des particules d'aérosols. Le détail des expressions est décrit dans la thèse de M. Lacoue-Negre (2010). Les résultats des simulations donnent des comparaisons intéressantes avec les résultats expérimentaux relatifs, entre autres, à la chimie et à la taille des particules.

3.1. Dispositif expérimental.

Un réacteur expérimental, reproduisant partiellement les conditions thermo hydrauliques du circuit primaire d'un réacteur en cas d'accident grave, a été développé à l'IRSN au L2EC pour permettre la génération d'aérosols sous vapeur d'eau à haute température (1600°C) et la collecte des particules et des gaz émis à 150°C. Le dispositif a été conçu pour reproduire (i) un fort gradient thermique entre une zone haute température à 1600°C correspondant à l'environnement juste au dessus du combustible dégradé et une zone basse température à 150°C reproduisant une situation de brèche en branche froide du circuit primaire ; (ii) un temps de séjour des espèces de quelques secondes comme observé sur les essais en conditions réelles (iii) des conditions réalistes de pression de vapeur d'eau et de concentration des éléments. Néanmoins, seuls les isotopes stables des éléments I, Cs, Mo et B sont utilisés et la présence d'hydrogène n'est pas prise en compte dans les expériences. Un schéma représentant le dispositif expérimental est présenté sur la Figure 23.

Les réactifs sont vaporisés dans un four tubulaire dans un flux contenant 80 % de vapeur d'eau à partir de poudre de CsI et de MoO₃ ou d'une solution de H₃BO₃ (via un générateur spécifique). Les proportions respectives de Mo/Cs varient de 0 à 5 et celles de B/Cs sont de 15 ou de 90. Les particules d'aérosols sont collectées par dépôt sur lames de silice entre 1000

et 200 °C et, à 150 °C, par des filtres placés en aval du four. La phase gazeuse est piégée dans des bulleurs, contenant des solutions aqueuses ou organiques, placés en aval du four et permettant de connaître la composition élémentaire et moléculaire de la phase gazeuse. Les filtres ont été analysés par ICP-MS après leur lavage dans une solution de soude afin d'obtenir la composition élémentaire globale des solides collectés. En parallèle, les particules collectées sur filtre à 150°C ou les solides condensés sur des lames de silice placées entre 1100 et 200°C, ont été analysés par les techniques de microscopie électronique, microspectrométrie Raman et spectrométrie de photoélectron (XPS) pour obtenir une caractérisation élémentaire et moléculaire des solides formés. Les solutions aqueuses ou organiques contenues dans les bulleurs piégeant les gaz, permettent, d'une part d'obtenir la concentration de l'élément iode, et d'autre part de déterminer la spéciation de l'iode dans la phase gaz. Les solutions sont analysées soit par spectrométrie UV (I_2 et I_3^-) soit par ICP-MS (I_{total}).

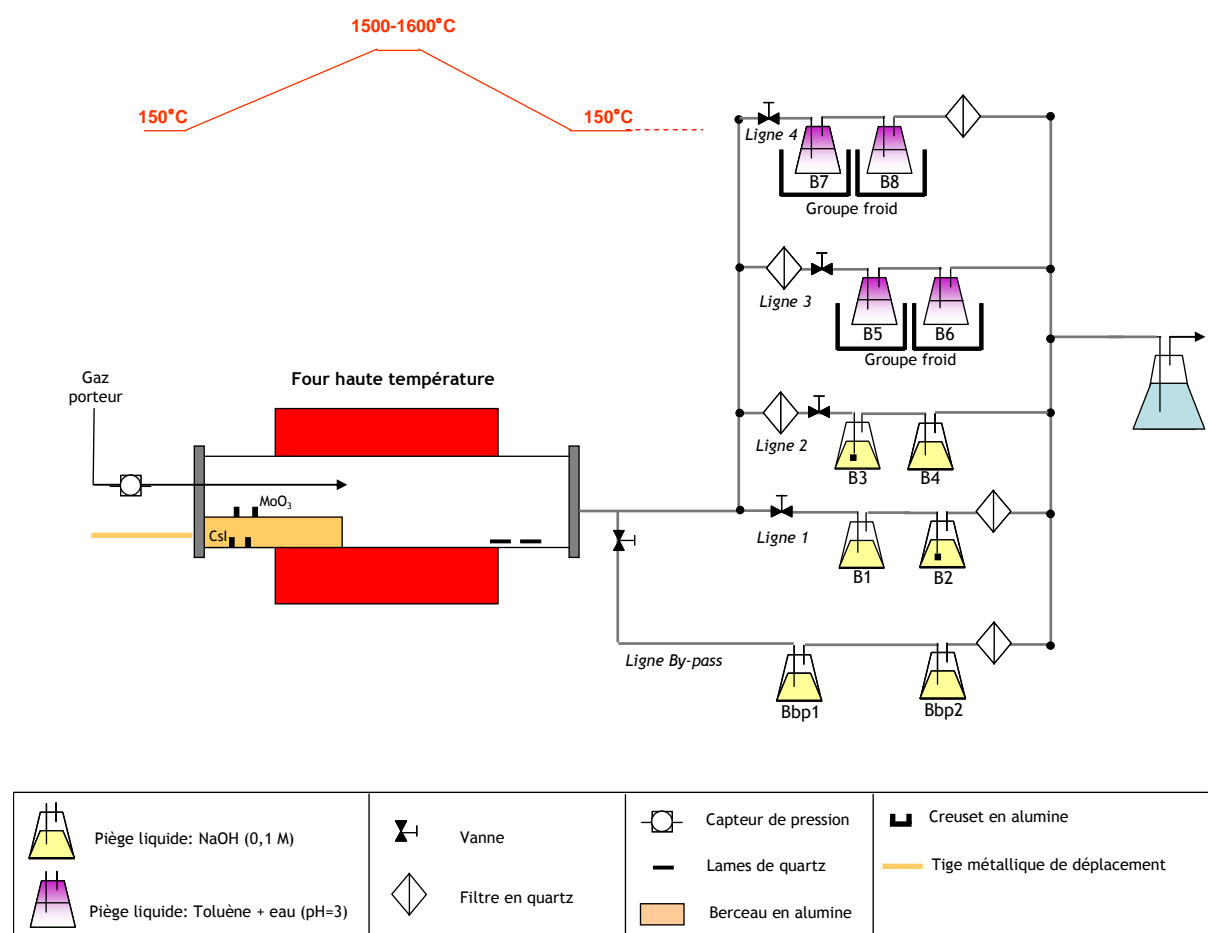


Figure 23 : Schéma représentant le dispositif expérimental utilisé pour les études de vaporisation de CsI et MoO_3 ou H_3BO_3 sous vapeur d'eau entre 1600 et 150°C. (Mélany, 2012)

Les détails concernant les différents éléments constituant le dispositif, sa qualification et le déroulement des expérimentations sont présentés dans les thèses de M. Lacoue-Negre (2010) et M. Gouello (2012).

3.2. Etude du système {Cs, I, Mo, O, H}.

La sublimation simultanée, sous vapeur d'eau de CsI et de MoO₃ en excès génère des dépôts et des particules d'aérosols de polymolybdates de césium de type Cs₂Mo_nO_{3n+1} (n = 2, 3, 5 et 7) entre 1100 et 150°C. La formation de ces composés, définis à des températures supérieures à 600°C, est prédite par le diagramme de phase Cs₂MoO₄-MoO₃ (Hoekstra, 1973) et clairement mise en évidence par microspectrométrie Raman. Ces polymolybdates de césium sont également identifiés sur les filtres de collecte montrant la stabilité à 150°C des composés formés. La Figure 24, montre la formation progressive des polymolybdates mise en évidence par l'analyse Raman des condensats déposés entre 1050 et 650°C pour les expériences réalisées avec un rapport Mo/Cs = 3.56.

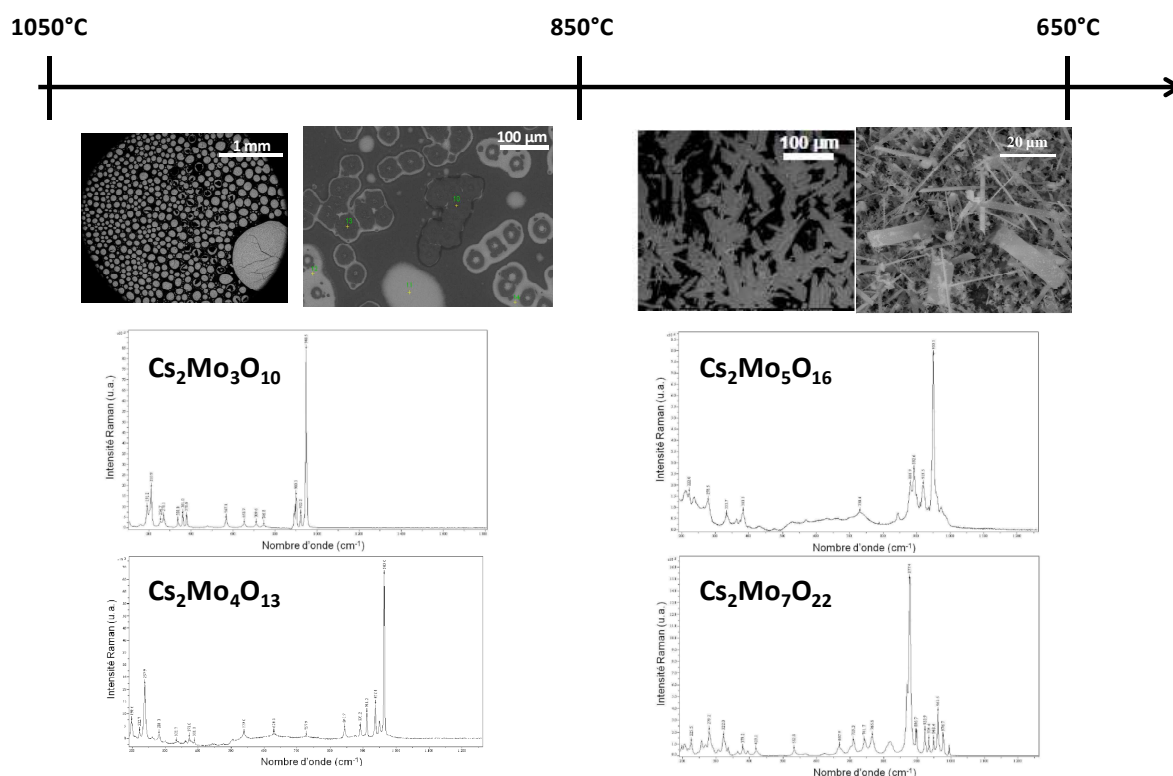


Figure 24 : Images MEB et spectres Raman associés des espèces présentes dans les condensats se formant entre 1050 et 650 °C lors de la co-vaporisation de MoO₃ et CsI (Mo/Cs = 3.56) sous vapeur d'eau. (d'après Lacoue-Negre, 2010 et Gouello, 2012)

Les tailles de particules diminuent avec la température et les particules formées à 150°C sont submicroniques. Plus le rapport Mo/Cs est important, plus les polymolybdates générés sont riches en molybdène et plus les particules présentent une forme lamellaire proche de la morphologie des cristaux de α -MoO₃ (Figure 25a). En revanche, lorsque ce rapport Mo/Cs est inférieur à 0,5, la majorité des particules sont de forme circulaire et de taille submicronique (Figure 25b), à l'identique de celles observées lors de la vaporisation de CsI seul sous vapeur d'eau. Ces observations montrent que peu de CsI se forme lorsque le molybdène est présent, même en faible excès par rapport au césium.

Les analyses XPS ont montré que le molybdène ne subissait pas de réduction au cours des réactions et restait au degré d'oxydation +VI. Comme attendu il est impliqué dans des octaèdres de type [MoO₆]⁶⁻ (Gatehouse and Miskin, 1975) quel que soit le rapport Mo/Cs. Une faible proportion d'iode moléculaire I₂, adsorbé sur les solides, a été détecté par XPS sur les filtres.

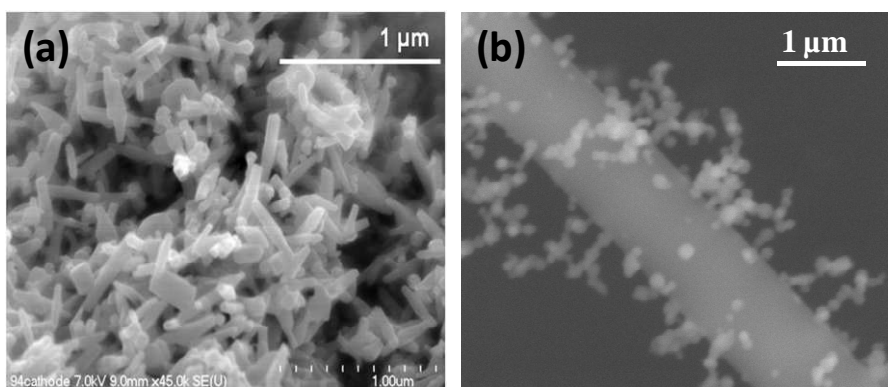
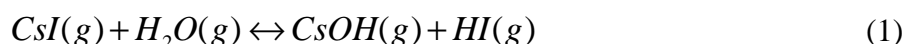


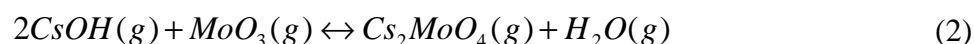
Figure 25 : Images de microscopie électronique à balayage (BSE) de particules collectées sur un filtre à 150°C (a) images de particules collectées lors de la co-vaporisation de MoO₃ et CsI (Mo/Cs > 0.5) (b) images de particules collectées lors de la vaporisation de CsI sous vapeur d'eau. (Lacoue-Negre, 2010).

Le mécanisme de formation des polymolybdates proposé est le suivant :

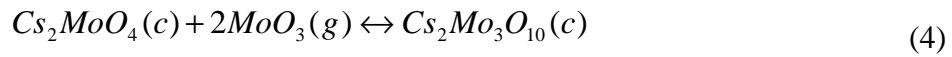
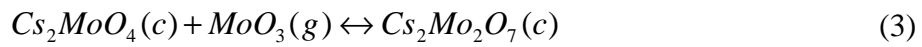
A haute température, le CsI se décompose et forme sous vapeur d'eau du CsOH_(g) selon la réaction (1)



Le molybdate de césium Cs₂MoO₄ se formerait en phase gazeuse à partir du mélange de MoO₃ et CsI sous vapeur d'eau par la réaction (2) dont l'enthalpie libre de réaction ΔG_r est de -296 kJ/mol à 1430°C.



Cs_2MoO_4 commence à se condenser sur les parois puis sur les particules préexistantes. Une réaction hétérogène entre le trioxyde de molybdène MoO_3 en phase gazeuse et les dépôts/gouttelettes liquides de molybdate de césium Cs_2MoO_4 peut avoir lieu selon les réactions (3) à (5) entre 1100°C et 920°C jusqu'à la formation de $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$. Les enthalpies libres de réaction ΔG_r à 1030°C sont respectivement de -167 kJ/mol, -335 kJ/mol et -880 kJ/mol. Une réaction homogène entre le trioxyde de molybdène MoO_3 en phase condensée et les dépôts/gouttelettes liquides de molybdate de césium Cs_2MoO_4 peut également être envisagée. Cs_2MoO_4 n'ayant pas été observé par microspectrométrie Raman sur les filtres, il serait totalement consommé.



...



L'analyse des gaz produits et piégés en solution montre que la fraction d'iode gazeux augmente avec le rapport Mo/Cs et ce, dès l'ajout d'une faible quantité de molybdène. Les proportions atteignent 50% de l'iode total injecté dès $\text{Mo/Cs} = 0,73$. La majorité de cet iode gazeux (~80%) est identifié comme étant de l'iode moléculaire I_2 quel que soit le rapport Mo/Cs (Figure 26).

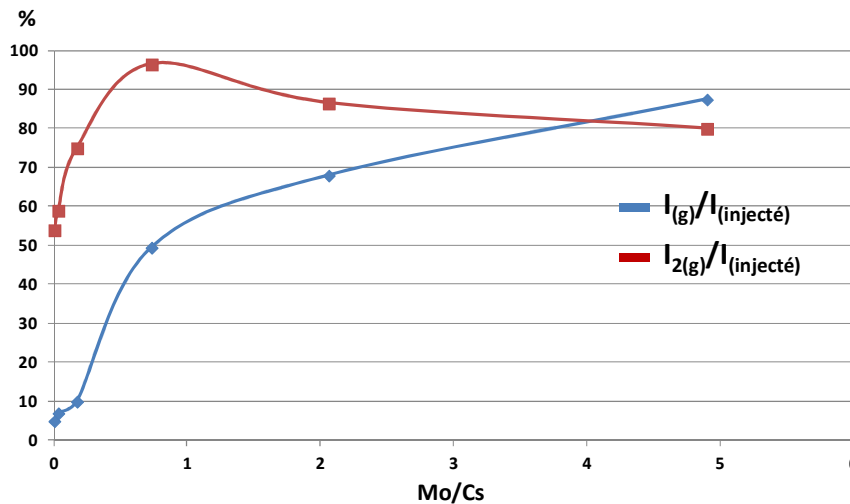
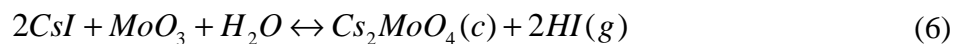


Figure 26: Courbes représentant l'évolution de la fraction d'iode sous forme gaz ($I_{(g)piégé}/I_{injecté}$) et de l'évolution de la fraction d'iode moléculaire ($I_2/I_{injecté}$) en fonction du rapport Mo/Cs (d'après Gouello, 2012)

Il est à noter que les teneurs en éléments Cs et Mo, mesurées en solution, sont en dessous du seuil de détection de l'ICP-MS utilisé, confirmant qu'ils sont principalement sous la forme d'aérosols et collectés par les filtres.

La confrontation des expérimentations avec le code de calcul SOPHAEROS montre un accord raisonnable entre l'expérimentation et la modélisation en ce qui concerne l'influence du rapport Mo/Cs sur la production d'iode gazeux. La condensation à partir de 850°C de Cs₂MoO₄, prédite par la simulation, explique la consommation du césium dans le système qui s'accompagne d'une nette diminution du rapport Cs/I en phase gaz conduisant à la formation d'iode en phase gaz. La condensation de CsI apparaît à partir de 550°C dans le cas de l'injection d'un excès de CsI (Mo/Cs < 0.5). Les tailles de particules à 150°C et la proportion de particules à 150°C sont bien reproduites. A partir de 500°C seules les espèces du système {I,O,H} sont en phase gaz. Cependant, la spéciation de l'iode n'est pas reproduite par le calcul qui prédit la libération de l'iodure d'hydrogène HI. En effet, le bilan de la réaction peut être écrit selon l'équation (6).



à 150°C HI se décompose en I₂ selon l'équilibre :



conduisant à la formation de I₂ avec un rapport [HI]/[I₂] = 15,5.

Nous pouvons supposer que dans nos conditions expérimentales, le système n'atteint pas l'équilibre thermodynamique permettant la formation de HI et que des réactions cinétiquement plus lentes favorisent la formation de l'iode moléculaire. L'implémentation au code SOPHAEROS du modèle cinétique appliqué au système {I, O, H} (Canneaux et al., 2010) permet de reproduire la proportion et la spéciation de l'iode gazeux déterminées expérimentalement, ce que ne permettait pas les paramètres utilisés dans la version « standard ». Les résultats des simulations montrent qu'à partir de 750°C, les conditions thermo-hydrauliques (temps de séjour et gradient de température) du système induisent la formation de l'iode moléculaire I₂ comme espèce prédominante suivant la réaction (8) cinétiquement favorisée.



Le code, dans ses deux versions, ne prédit pas la formation de l'ensemble des polymolybdates de césium observés expérimentalement puisque les réactions homogènes et hétérogènes (condensé/condensé et gaz/condensé) n'y sont pas intégrées.

3.3. Etude du système {Cs, I, B, O, H}.

La sublimation simultanée sous vapeur d'eau de CsI et de H₃BO₃ en large excès (B/Cs = 90 ou B/Cs = 15) génère des dépôts d'acide métaborique et des dépôts de composés de borate de césium vitreux (Cs_xB_yO_z) pour des températures supérieures à 600°C. La formation de HBO₂ est également observée lors de la vaporisation de H₃BO₃ seul sous vapeur d'eau. HBO₂ résulte de la déshydratation de H₃BO₃ à haute température (Kuznetsov et al., 2006). Entre 200 et 300°C la spectrométrie Raman nous a permis de mettre en évidence Cs[B₅O₆(OH)₄].H₂O et Cs₂[B₄O₅(OH)₄].3H₂O (Liu and Li, 2006; Lixia et al., 2007). Peu d'aérosols sont formés à 150°C, des particules de CsI submicroniques ont été observées en microscopie électronique sur les fibres du filtre de quartz. La majeure partie du bore (~90%) reste sous forme gazeuse et est détectée à 150°C. L'introduction de bore dans le système {Cs, I, O, H} engendre la formation d'iode gazeux identifié comme étant de l'iode moléculaire I₂. Les fractions calculées, par rapport à la quantité d'iode injectée sous forme de CsI, sont de l'ordre de 30 à 40 % pour les deux rapports B/Cs testés, dont environ 50 % est sous forme I₂. Les premières simulations réalisées à l'aide du code SOPHAEROS ne rendent compte ni de la fraction d'iode volatil, ni des rapports B/Cs mesurés dans les aérosols piégés sur les filtres. Les calculs proposent une proportion d'iode volatil très inférieure à celle déterminée expérimentalement. Ces premiers résultats nécessitent d'être complétés par la réalisation d'essais expérimentaux systématiques.

Conclusion

Les résultats des deux thèses sur les systèmes {I, Cs, Mo, O, H} et {I, Cs, B, O, H} montrent que la formation de produits à base des éléments Mo, B, O, H et Cs a une influence importante sur la libération d'iode volatil ainsi que sur la nature des aérosols formés. La sublimation de CsI et de MoO₃ à haute température, sous vapeur d'eau, libère de l'iode dans la phase gaz dont la spéciation chimique est majoritairement l'iode moléculaire I₂. La

formation de particules de CsI est en compétition avec la formation de particules de polymolybdates de césium, dès l'introduction de faibles quantités de molybdène.

De même, la sublimation de CsI et de H₃BO₃, à haute température sous vapeur d'eau, apporte des modifications importantes à la spéciation des éléments I et Cs dans la phase gaz et dans les aérosols.

Il est probable que les résultats obtenus sur la physico chimie des produits des isotopes stables soient transposables aux radioisotopes ¹³⁷Cs, ¹³¹I et ⁹⁹Mo. Il est toutefois à signaler que la radioactivité de ces isotopes peut induire des charges électrostatiques sur les particules d'aérosols et perturber les phénomènes d'agglomération. Un accord raisonnable entre les observables expérimentaux (phases, espèces chimiques et tailles des particules d'aérosols) et les simulations obtenues par le code SOPHAEROS après ajustement des paramètres, montre que SOPHAEROS est un outil approprié pour prédire le transport et la chimie des produits de fission dans le circuit primaire d'un REP. Toutefois, des paramètres réalistes doivent être introduits dans les codes sur la base des expérimentations et des simulations en laboratoire des propriétés physico-chimiques. Le développement de montages de laboratoire plus élaborés, permettant d'introduire un nombre plus grand de composés chimiques représentatifs des produits de fission et permettant de travailler en présence d'hydrogène, est en cours de développement à l'IRSN (programme CHIP). Les simulations utilisant le code SOPHAEROS doivent permettre de prédire plus précisément la nature des espèces gazeuses et les caractéristiques des aérosols à partir de paramètres réalistes. La prévision des propriétés physico-chimiques de produits contenant de l'iode-131 et du césium-137 est une partie importante du logiciel ASTEC dévolu à la prédiction des différentes étapes d'un accident grave de centrale REP et à la prédiction des rejets de matières radioactives dans l'environnement.

Perspectives et projet de recherches

Les travaux de recherches effectués depuis ma soutenance de thèse en 1999 et résumés dans ce mémoire m'ont permis d'acquérir une expérience sur la physico chimie des particules d'aérosols prélevées sur sites ou créées en laboratoire.

L'utilisation et la maîtrise de différentes techniques d'analyses des solides pulvérulents et des particules, en particulier, les techniques résolues spatialement me donnent la possibilité d'entreprendre la résolution de problèmes concernant la physico-chimie de particules en suspension dans l'air. Le développement de nouvelles techniques et la combinaison de techniques adaptées à la taille des objets d'étude et des conditions *in situ*, est la clé de la connaissance des processus physico chimiques, au niveau de la particule individuelle et de sa surface.

Les micro- et nano-particules sont des objets d'étude d'actualité scientifique et sociétale. La physicochimie fondamentale des particules reste peu connue surtout au niveau de la particule individuelle. La diminution de la dimension des particules vers l'échelle nanométrique entraîne un changement important des propriétés physicochimiques par rapport au composé massique. Une connaissance plus approfondie des processus moléculaires fondamentaux est une aide précieuse à la compréhension du comportement des particules dans l'atmosphère ou de leurs effets toxicologiques et écotoxicologiques.

Mes projets de recherches portent sur le vieillissement et la chimie hétérogène au niveau de la particule individuelle, de particules prélevées sur sites et de particules d'intérêt atmosphérique et industriel créées en laboratoire.

1- Chimie des particules prélevées sur sites

Les campagnes de prélèvements seront menées dans le cadre des collaborations pluridisciplinaires et des programmes portant sur la qualité de l'air. Le LASIR apporte sa compétence au niveau de l'analyse chimique des particules individuelles d'aérosols dans des conditions *in situ*, ainsi que par l'analyse statistique des résultats. Le travail utilisera en priorité la microscopie électronique, l'AFM, l'imagerie ToF-SIMS, la microspectrométrie FTIR et les appareils automatisés de microspectrométrie Raman. Ces appareils ont été configurés spécialement pour l'analyse des particules et sont adaptés à différentes longueurs d'onde excitatrice, de l'UV au proche IR. Les sites de prélèvements prévus aujourd'hui concernent les campagnes autour des industries de retraitement de déchets (Collaboration LA et ECOLAB) et des mines d'étain et d'argent boliviennes (Projet AEROBOL). Les effets des particules métalliques sur la qualité de l'air et la santé sont les objectifs affichés des

programmes. Les résultats obtenus à partir de l'analyse des particules, sélectionnées en taille et déposées sur des supports, seront une contribution à l'analyse globale des particules et à l'étude de leur impact sur les écosystèmes.

2- Impact des particules manufacturées sur les végétaux.

L'étude de l'impact sanitaire de la qualité de l'air est prévue dans le cadre du programme de l'Institut de Recherche en Environnement Industriel (IRENI) ou en collaboration avec ECOLAB et le LA de Toulouse. L'étude de l'impact des poussières métalliques sur le transfert foliaire des métaux dans les végétaux fait l'objet de nos actions en cours. Nous étendrons nos recherches à l'action conjointe de polluants particulaires et gazeux. L'objectif de ces travaux est de caractériser la spéciation des métaux à l'échelle micrométrique dans des matrices végétales afin de comprendre les processus d'adsorption et d'internalisation des particules. C'est pourquoi nous envisageons d'utiliser d'autres techniques d'imagerie complémentaires telles que la RPE (Résonance Paramagnétique Electronique). Une thèse sur le sujet débutant au 1^{er} octobre 2012 est financée par l'université de Lille 1 et la région dans le cadre d'IRENI.

3- Chimie des particules en conditions contrôlées

Les modèles chimiques de réactivité hétérogène de particules sont indispensables pour une bonne compréhension des phénomènes de chimie moléculaire au niveau de la particule individuelle. Nos travaux sur les systèmes modèles seront réalisés par des expériences de laboratoire en régime statique, et par des expériences dans une chambre de simulation, en régime dynamique, mise au point précédemment. Les échantillons de particules, prélevés par impaction dans les réacteurs de laboratoire, seront analysés par les mêmes techniques que les échantillons prélevés sur site. Différents systèmes de laboratoire sont déjà en cours d'étude et seront développés essentiellement sur des particules déposées sur support ou sur des surfaces modèles de particules et étudiées en conditions *in situ*. Ces activités entrent dans le cadre du Labex CaPPA (Physiques et Chimie de l'Environnement Atmosphérique) auquel participe le LASIR.

• Chimie des particules d'intérêt atmosphérique.

La réactivité de particules de NaCl, vis-à-vis de gaz traces (NO_2 , SO_2 , ...), a déjà été étudiée en présence d'acide stéarique et peut être étendue à l'étude des acides gras non saturés (oléique, ...) en atmosphère humide. Ce système est représentatif des aérosols marins dans une masse d'air pollué. Une étude analogue sera menée à partir de particules de CaCO_3 et d'alumino silicates représentatifs des poussières minérales de l'atmosphère et de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, aérosol secondaire abondant dans l'atmosphère. L'étude de l'interaction de particules inorganiques avec des composés organiques atmosphériques pourra être étendue à d'autres espèces (acides organiques solubles, organiques biogéniques, ...). L'objectif de ces études est la connaissance de la chimie hétérogène des aérosols sous l'effet d'un recouvrement organique d'origine naturelle ou anthropique et en atmosphère humide. La chimie de la surface des particules est particulièrement intéressante. L'hydrophobicité ou l'hygroscopicité des molécules organiques n'est pas sans conséquence sur la chimie des aérosols. L'évolution de l'hygroscopicité des particules sera étudiée *in situ* par imagerie Raman et AFM dans une chambre adaptable sous les microscopes. L'étude, à l'échelle de la particule, de ces systèmes sous exposition à un rayonnement UV est également dans nos projets.

• Chimie atmosphérique de particules manufacturées.

Fe_2O_3 (hématite) et Fe_3O_4 (magnétite) sont présents en grande quantité dans les poussières émises par les usines sidérurgiques. Les particules de PbS, CdS, TiO_2 sont utilisées comme précurseurs de matériaux nanocomposites. PbSO_4 , CdSO_4 et ZnSO_4 sont présents en abondance dans les poussières des usines de retraitement de déchets métalliques. L'étude de la chimie de particules métalliques sera effectuée dans des réacteurs de laboratoire et dans des conditions troposphériques. En particulier, les études de leurs interactions avec des particules minérales et les gaz traces seront privilégiées. Les échantillons de particules, prélevés par impaction, seront analysés par les mêmes techniques que précédemment. Les études seront également menées dans les cellules de lévitation développées au laboratoire.

• Chimie des aérosols émis par un accident de centrale nucléaire.

Une étude débutée par un contrat avec l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) sera finalisée dans le cadre du programme européen « CHimie de l'Iode dans le circuit

Primaire » (CHIP). Dans une première étape nous nous sommes intéressés aux interactions chimiques entre composés de ce système stable à température ambiante et identifiés comme produit ou réactif intervenant dans la chimie de l'iode dans le circuit primaire. Des études plus approfondies, dans un banc expérimental de synthèse de particules à haute température et sous atmosphère contrôlée, sont en cours de réalisation à l'IRSN. Ces études permettent de se rapprocher des conditions réelles régnant dans le circuit primaire en situation d'accident grave.

• **Particules en lévitation.**

La mise au point récente par Jacques Barbillat au LASIR d'un système de génération et de stabilisation par ultrasons de particules dans une cellule à atmosphère contrôlée et de son couplage à la microspectrométrie Raman, nous donne la possibilité d'étudier la réactivité chimique de particules individuelle en suspension. L'extension du système de lévitation par ultrason à des systèmes de pinces optiques, devrait permettre la mise en lévitation de particules de tailles micrométriques. Le système de lévitation est particulièrement adapté à l'étude des propriétés d'hygroscopicité et de la réactivité des particules. Les particules qui seront l'objet de nos premières études sont les gouttelettes de NaCl en présence d'acides gras, pour étudier leur réactivité avec NO_2 . Ce système est représentatif de la réaction chimique des particules marines vis-à-vis des polluants NO_x et NO_y .

Références

- A. Worobiec, et al., 2007. Comprehensive microanalytical study of welding aerosols with x-ray and Raman based methods. *X-Ray Spectrometry*, 36(5): 328-335.
- Aardahl, C.L., Widmann, J.F., Davis, E.J., 1998. Raman analysis of chemical reactions resulting from the collision of micrometer-sized particles. *Applied Spectroscopy*, 52(1): 47-53.
- Abbatt, J.P.D., Lee, A.K.Y., Thornton, J.A., 2012. Quantifying trace gas uptake to tropospheric aerosol: recent advances and remaining challenges. *Chemical Society Reviews*, 41(19): 6555-6581.
- Adachi, K., Buseck, P.R., 2011. Atmospheric tar balls from biomass burning in Mexico. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 116. DOI 10.1029/2010jd015102
- Adachi, K., Chung, S.H., Friedrich, H., Buseck, P.R., 2007. Fractal parameters of individual soot particles determined using electron tomography: Implications for optical properties. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 112(D14). DOI 10.1029/2006jd008296
- Adriaens, A. et al., 2002. Aerosol concentration and composition in four Italian towns. In: Brebbia, C.A., MartinDuque, J.F. (Eds.), *Air Pollution X. Advances in Air Pollution Series*, pp. 613-622.
- Ahn, K.-H. et al., 2010. Combined Use of Optical and Electron Microscopic Techniques for the Measurement of Hygroscopic Property, Chemical Composition, and Morphology of Individual Aerosol Particles†. *Analytical Chemistry*, 82(19): 7999-8009.
- Al-Abadleh, H.A., Grassian, V.H., 2003. Oxide surfaces as environmental interfaces. *Surface Science Reports*, 52(3-4): 63-161.
- Alleman, L.Y., Lamaison, L., Perdrix, E., Robache, A., Galloo, J.C., 2010. PM10 metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone. *Atmospheric Research*, 96(4): 612-625.
- Allen, D.T., Palen, E.J., Haimov, M.I., Hering, S.V., Young, J.R., 1994. Fourier-transform infrared-spectroscopy of aerosol collected in a low-pressure impactor (LPI/FTIR) - Method development and field calibration. *Aerosol Science and Technology*, 21(4): 325-342.
- Almeida, S.M. et al., 2012. Characterization of dust material emitted during harbour activities by k(0)-INAA and PIXE. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 291(1): 77-82.
- Anderson, J.R., Buseck, P.R., 1998. In: Marfunin, A.S. (Ed.), *Advanced Mineralogy*. Springer-Verlag, Berlin, Germany, pp. 300-312.
- Andino, J.M., Vivier-Bunge, A., 2008. Tropospheric chemistry of aromatic compounds emitted from anthropogenic sources. In: Sabin, J.R., Brandas, E. (Eds.), *Advances in Quantum Chemistry, Vol 55: Applications of Theoretical Methods to Atmospheric Science*. *Advances in Quantum Chemistry*, pp. 297-310.
- Andreae, T.W. et al., 2002. Light scattering by dust and anthropogenic aerosol at a remote site in the Negev desert, Israel. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107(D1-D2). DOI 10.1029/2001jd900252
- Angyal, A. et al., 2011. Study of emission episodes of urban aerosols by ion beam analytical techniques. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 269(20): 2399-2403.
- Arsene, C., Olariu, R.I., Zampas, P., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., 2011. Ion composition of coarse and fine particles in Iasi, north-eastern Romania: Implications for aerosols chemistry in the area. *Atmospheric Environment*, 45(4): 906-916.

- Aust, A.E., Cook, P.M., Dodson, R.F., 2011. Morphological and chemical mechanisms of elongated particle toxicities. *Journal of Toxicology and Environmental Health-Part B-Critical Reviews*, 14(1-4): 40-75.
- Bahadur, R., Russell, L.M., Prather, K., 2010. Composition and Morphology of Individual Combustion, Biomass Burning, and Secondary Organic Particle Types Obtained Using Urban and Coastal ATOFMS and STXM-NEXAFS Measurements. *Aerosol Science and Technology*, 44(7): 551-562.
- Bailo, E., Deckert, V., 2008. Tip-enhanced Raman scattering. *Chemical Society Reviews*, 37(5): 921-930.
- Baron, P.A.a.K.W., 2001. *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*. Wiley-Interscience, New York, 1132 pp.
- Baskaran, M., 2011. Po-210 and Pb-210 as atmospheric tracers and global atmospheric Pb-210 fallout: a Review. *Journal of Environmental Radioactivity*, 102(5): 500-513.
- Batonneau, Y., 2002. *Approche physico chimique des pollutions atmosphériques engendrées par la production pyrométallurgique de plomb et de zinc*, Université des Sciences et Technologies de Lille, 286 pp.
- Batonneau, Y. et al., 2004. Speciation of PM10 sources of airborne nonferrous metals within the 3-km zone of lead/zinc smelters. *Environmental Science & Technology*, 38(20): 5281-5289.
- Batonneau, Y., Sobanska, S., Laureyns, J., Bremard, C., 2006. Confocal microprobe Raman imaging of urban tropospheric aerosol particles. *Environmental Science & Technology*, 40(4): 1300-1306.
- Bernardoni, V. et al., 2011. ED-XRF set-up for size-segregated aerosol samples analysis. *X-Ray Spectrometry*, 40(2): 79-87.
- Bourennane, H. et al., 2010. Mapping of anthropogenic trace elements inputs in agricultural topsoil from Northern France using enrichment factors. *Geoderma*, 157(3-4): 165-174.
- Braun, A., 2005. Carbon speciation in airborne particulate matter with C (1s) NEXAFS spectroscopy. *Journal of Environmental Monitoring*, 7(11): 1059-1065.
- Bril, H. et al., 2008. Secondary phases from the alteration of a pile of zinc-smelting slag as indicators of environmental conditions: An exemple from Swietochlowice, upper Silesia, Poland. *Canadian Mineralogist*, 46: 1235-1248.
- Bromwich, D.H. et al., 2012. Tropospheric clouds in Antarctica. *Reviews of Geophysics*, 50.
- Brucherseifer, M., Kranz, C., Mizaikoff, B., 2007. Combined in situ atomic force microscopy-infrared-attenuated total reflection spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 79(22): 8803-8806.
- Brucherseifer, M., Kranz, C., Mizaikoff, B., Ieee, 2005. Combination of AFM with IR-ATR spectroscopy for measurements in liquid environment. *2005 Conference on Lasers & Electro-Optics*, 1360-1362 pp.
- Brunekreef, B., Maynard, R.L., 2008. A note on the 2008 EU standards for particulate matter. *Atmospheric Environment*, 42(26): 6425-6430.
- Buatier, M.D., Sobanska, S., Elsass, F., 2001. TEM-EDX investigation on Zn- and Pb-contaminated soils. *Applied Geochemistry*, 16(9-10): 1165-1177.
- Bzdek, B.R., Pennington, M.R., Johnston, M.V., 2012. Single particle chemical analysis of ambient ultrafine aerosol: A review. *Journal of Aerosol Science*, 52: 109-120.
- Caggiano, R., Macchiato, M., Trippetta, S., 2010. Levels, chemical composition and sources of fine aerosol particles (PM1) in an area of the Mediterranean basin. *Science of the Total Environment*, 408(4): 884-895.
- Calatrini, F. et al., 2012. Desert Dust Outbreaks over Mediterranean Basin: A Modeling, Observational, and Synoptic Analysis Approach. *Advances in Meteorology*. DOI 10.1155/2012/246874

- Canneaux, S., Xerri, B., Louis, F., Cantrel, L., 2010. Theoretical Study of the Gas-Phase Reactions of Iodine Atoms (P-2(3/2)) with H-2, H₂O, HI, and OH. *Journal of Physical Chemistry A*, 114(34): 9270-9288.
- Carlton, A.G., Wiedinmyer, C., Kroll, J.H., 2009. A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(14): 4987-5005.
- Cecinato, A., Balducci, C., Mastroianni, D., Perilli, M., 2012. Sampling and analytical methods for assessing the levels of organic pollutants in the atmosphere: PAH, phthalates and psychotropic substances: a short review. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(6): 1915-1926.
- Cheng, Y. et al., 2009. Measurement of semivolatile carbonaceous aerosols and its implications: A review. *Environment International*, 35(3): 674-681.
- Cho, S.H. et al., 2011. A literature review of concentrations and size distributions of ambient airborne Pb-containing particulate matter. *Atmospheric Environment*, 45(28): 5005-5015.
- Choël, M., Deboudt, K., Flament, P., 2010. Development of Time-Resolved Description of Aerosol Properties at the Particle Scale During an Episode of Industrial Pollution Plume. *Water, Air, & Soil Pollution*, 209(1): 93-107.
- Choel, M. et al., 2006. Fast evolution of tropospheric Pb- and Zn-rich particles in the vicinity of a lead smelter. *Atmospheric Environment*, 40(24): 4439-4449.
- Choël, M., Deboudt, K., Osán, J., Flament, P., Van Grieken, R., 2005. Quantitative determination of low-Z elements in single atmospheric particles on boron substrates by automated scanning electron microscopy-energy-dispersive X-ray spectrometry. *Analytical Chemistry*, 77(17): 5686-5692.
- Choi, M.Y., Chan, C.K., 2002. The effects of organic species on the hygroscopic behaviors of inorganic aerosols. *Environmental Science & Technology*, 36: 2422-2428.
- Colberg, C.A., Luo, B.P., Wernli, H., Koop, T., Peter, T., 2003. A novel model to predict the physical state of atmospheric H₂SO₄/NH₃/H₂O aerosol particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3: 909-924.
- Cornell, R.M., Schwertmann, U., 2006. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Wiley.
- Coury, C., Dillner, A.M., 2009. ATR-FTIR characterization of organic functional groups and inorganic ions in ambient aerosols at a rural site. *Atmospheric Environment*, 43(4): 940-948.
- Cousin, F., Dieschbourg, K., Jacq, F., 2008. New capabilities of simulating fission product transport in circuits with ASTEC/SOPHAEROS v.1.3. *Nuclear Engineering and Design*, 238(9): 2430-2438.
- Cwiertny, D.M., Young, M.A., Grassian, V.H., 2008. Chemistry and photochemistry of mineral dust aerosol, *Annual Review of Physical Chemistry*. *Annual Review of Physical Chemistry*, pp. 27-51.
- D'Alessandro, A. et al., 2004. PIXE and ToF-SIMS analysis of streaker samplers filters. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 222(1-2): 261-269.
- Dabberdt, W.F., Frederick, G.L., Hardesty, R.M., Lee, W.C., Underwood, K., 2004. Advances in meteorological instrumentation for air quality and emergency response. *Meteorology and Atmospheric Physics*, 87(1-3): 57-88.
- Davis, E.J., Aardahl, C.L., Widmann, J.F., 1998. Raman studies of aerosol chemical reactions. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 19(2-3): 293-309.
- Day, D.A., Takahama, S., Gilardoni, S., Russell, L.M., 2009. Organic composition of single and submicron particles in different regions of western North America and the eastern

- Pacific during INTEX-B 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(15): 5433-5446.
- De Bock, L.A., E., V.G.R., 1999. In: Spurny, K.R. (Ed.), *Analytical Chemistry of Aerosols*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, pp. 243-272.
- De Longueville, F., Hountondji, Y.C., Henry, S., Ozer, P., 2010. What do we know about effects of desert dust on air quality and human health in West Africa compared to other regions? *Science of the Total Environment*, 409(1): 1-8.
- Deboudt, K. et al., 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. DOI 10.1029/2010jd013921
- 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. DOI 10.1029/2011jd017298
- Deckert-Gaudig, T., Bailo, E., Deckert, V., 2008. Perspectives for spatially resolved molecular spectroscopy - Raman on the nanometer scale. *Journal of Biophotonics*, 1(5): 377-389.
- Delhaye, M., Dhamelincourt, P., 1975. Raman Microprobe and microscope with Laser excitation. *Journal of Raman Spectroscopy*, 3(1): 33-43.
- Delhaye, M., Dhamelincourt, P., Wallart, F., 1979. Analysis of particulates by Raman Microprobe. *toxicological and environmental chemistry reviews*, 3: 73-87.
- Deneele, D., 2002. *Caractérisation, Simulations expérimentales et thermodynamiques de l'altération des déchets vitreux. Les scories de première fusion du plomb et du zinc.*, Université des Sciences et Technologies de Lille, 189 pp.
- Derimian, Y. et al., 2006. Dust and pollution aerosols over the Negev desert, Israel: Properties, transport, and radiative effect. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 111(D5). DOI 10.1029/2005jd006549
- Doelsch, E. et al., 2011. Waste, pollutants and nanomaterials: recovery, depollution, environmental and toxicological impacts. *Actualite Chimique(356-57)*: 91-96.
- Donahue, N.M., Robinson, A.L., Pandis, S.N., 2009. Atmospheric organic particulate matter: From smoke to secondary organic aerosol. *Atmospheric Environment*, 43(1): 94-106.
- Donaldson, D.J., Vaida, V., 2006. The influence of organic films at the air-aqueous boundary on atmospheric processes. *Chemical Reviews*, 106(4): 1445-1461.
- Donaldson, D.J., Valsaraj, K.T., 2010. Adsorption and Reaction of Trace Gas-Phase Organic Compounds on Atmospheric Water Film Surfaces: A Critical Review. *Environmental Science & Technology*, 44(3): 865-873.
- Donisa, C., Mocanu, R., Steinnes, E., Vasu, A., 2000. Heavy metal pollution by atmospheric transport in natural soils from the northern part of Eastern Carpathians. *Water Air and Soil Pollution*, 120(3-4): 347-358.
- Dumat, C. et al., 2001. Metal ion geochemistry in smelter impacted soils and soil solutions. *Bulletin De La Societe Geologique De France*, 172(5): 539-548.
- Duponchel, L., Milanfar, P., Ruckebusch, C., Huvenne, J.P., 2008. Super-resolution and Raman chemical imaging: From multiple low resolution images to a high resolution image. *Analytica Chimica Acta*, 607(2): 168-175.
- Eichert, T., Goldbach, H.E., 2008. Equivalent pore radii of hydrophilic foliar uptake routes in stomatous and astomatous leaf surfaces - further evidence for a stomatal pathway. *Physiologia Plantarum*, 132(4): 491-502.
- Eichert, T., Kurtz, A., Steiner, U., Goldbach, H.E., 2008. Size exclusion limits and lateral heterogeneity of the stomatal foliar uptake pathway for aqueous solutes and water-suspended nanoparticles. *Physiologia Plantarum*, 134(1): 151-160.

- Ettler, V. et al., 2005. Mineralogy of air-pollution-control residues from a secondary lead smelter: Environmental implications. *Environmental Science & Technology*, 39(23): 9309-9316.
- Ettler, V., Johan, Z., Kribek, B., Sebek, O., Mihaljevic, M., 2009. Mineralogy and environmental stability of slags from the Tsumeb smelter, Namibia. *Applied Geochemistry*, 24(1): 1-15.
- Falgayrac, G., 2006. Physico chimie de micro particules pour la prévision de la spéciation du plomb, du zinc et du cadmium dans des aérosols de pollution atmosphérique, Université des Sciences et Technologie de Lille, 172 pp.
- Falgayrac, G., Sobanska, S., Bremard, C., 2012. Particle-Particle Chemistry between Micrometer-Sized PbSO₄ and CaCO₃ Particles in Turbulent Flow Initiated by Liquid Water. *Journal of Physical Chemistry A*, 116(27): 7386-7396.
- Falgayrac, G., Sobanska, S., Laureyns, J., Bremard, C., 2006. Heterogeneous chemistry between PbSO₄ and calcite microparticles using Raman microimaging. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 64(5): 1095-1101.
- Fang, G.C., Huang, Y.L., Huang, J.H., 2010. Study of atmospheric metallic elements pollution in Asia during 2000-2007. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1-3): 115-121.
- Field, J.P. et al., 2010. The ecology of dust. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 8(8): 423-430.
- Finlayson-Pitts, B.J., 2009. Reactions at surfaces in the atmosphere: integration of experiments and theory as necessary (but not necessarily sufficient) for predicting the physical chemistry of aerosols. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(36): 7760-7779.
- Finlayson-Pitts, B.J., Hemminger, J.C., 2000. Physical chemistry of airborne sea salt particles and their components. *Journal of Physical Chemistry A*, 104(49): 11463-11477.
- Finlayson-Pitts, B.J., James N. Pitts, J., 2000. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. Acad. Press.
- Fiore, A.M. et al., 2012. Global air quality and climate. *Chemical Society Reviews*, 41(19): 6663-6683.
- Fletcher, R.A., Small, J.A., Scott, J.H.J., 2001. Analysis of individual collected particles. In: Baron, P.A., Willeke, K. (Eds.), *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*. Wiley-Interscience, New York, pp. 295-363.
- Formenti, P. et al., 2001a. Aerosol optical properties and large-scale transport of air masses: Observations at a coastal and a semiarid site in the eastern Mediterranean during summer 1998. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 106(D9): 9807-9826.
- Formenti, P. et al., 2001b. Physical and chemical characteristics of aerosols over the Negev Desert (Israel) during summer 1996. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 106(D5): 4871-4890.
- Formenti, P. et al., 2011. Recent progress in understanding physical and chemical properties of African and Asian mineral dust. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(16): 8231-8256.
- Franke, W., Lenk, K., Ittyachen, M.A., Pillai, K.M., 1981. The morphologie of cerussite PbCO₃ grown in silica-gel and on hydrothermal conditions. *Journal of Crystal Growth*, 51(2): 309-313.
- Freedman, M.A., Baustian, K.J., Wise, M.E., Tolbert, M.A., 2010. Characterizing the morphology of organic aerosols at ambient temperature and pressure. *Anal. Chem.*, 82(19): 7965-7972.

- Freij, S.J., Godelitsas, A., Putnis, A., 2005. Crystal growth and dissolution processes at the calcite-water interface in the presence of zinc ions. *Journal of Crystal Growth*, 273(3-4): 535-545.
- Frost, R.L., Kloprogge, J.T., Williams, P.A., 2003a. Raman spectroscopy of lead sulphate-carbonate minerals - implications for hydrogen bonding. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Monatshefte*(12): 529-542.
- Frost, R.L., Martens, W., Kloprogge, J.T., Ding, Z., 2003b. Raman spectroscopy of selected lead minerals of environmental significance. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 59(12): 2705-2711.
- Ganor, E., Foner, H.A., Bingemer, H.G., Udisti, R., Setter, I., 2000. Biogenic sulphate generation in the Mediterranean Sea and its contribution to the sulphate anomaly in the aerosol over Israel and the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 34(20): 3453-3462.
- Gard, E.E. et al., 1998. Direct observation of heterogeneous chemistry in the atmosphere. *Science*, 279(5354): 1184-1187.
- Garland, R.M. et al., 2005. Impact of palmitic acid coating on the water uptake and loss of ammonium sulfate particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5: 1951-1961.
- Gatehouse, B.M., Miskin, B.K., 1975. Crystal Structures of cesium pentamolybdates, $Cs_2Mo_5O_{16}$, and cesium heptamolybdate, $Cs_2Mo_7O_{22}$. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, 31(15): 1293-1299.
- Geng, H., Park, Y., Hwang, H., Kang, S., Ro, C.U., 2009. Elevated nitrogen-containing particles observed in Asian dust aerosol samples collected at the marine boundary layer of the Bohai Sea and the Yellow Sea. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(18): 6933-6947.
- Georgieva, E., Georgieva, E., Canepa, E., Bultjes, P., 2007. Harbours and air quality. *Atmospheric Environment*, 41(30): 6319-6321.
- Gerasopoulos, E. et al., 2003. Climatological aspects of aerosol optical properties in Northern Greece. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3: 2025-2041.
- Ghorai, S., Tivanski, A.V., 2010. Hygroscopic behavior of individual submicrometer particles studied by X-ray spectromicroscopy. *Analytical Chemistry*, 82(22): 9289-9298.
- Gibson, E.R., Hudson, P.K., Grassian, V.H., 2006. Physicochemical Properties of Nitrate Aerosols: Implications for the Atmosphere. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(42): 11785-11799.
- Gill, T.E., Zobeck, T.M., Stout, J.E., 2006. Technologies for laboratory generation of dust from geological materials. *Journal of Hazardous Materials*, 132(1): 1-13.
- Godoi, R.H.M., Potgieter-Vermaak, S., De Hoog, J., Kaegi, R., Van Grieken, R., 2006. Substrate selection for optimum qualitative and quantitative single atmospheric particles analysis using nano-manipulation, sequential thin-window electron probe X-ray microanalysis and micro-Raman spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61(4): 375-388.
- Gonzalez, M.A. et al., 2012. Modelling Some Heavy Metals Air Concentration in Europe. *Water Air and Soil Pollution*, 223(8): 5227-5242.
- Gouello, M., 2012. Chimie de l'iode et composition des aérosols dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire, Université de Grenoble, 245 pp.
- Gracia, N., Thomas, S., Thibault-Starzyk, F., Lerasle, O., Duponchel, L., 2011. Combination of mid-infrared spectroscopy and curve resolution method to follow the antioxidant action of alkylated diphenylamines. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 106(2): 210-215.

- Graham, B. et al., 2004. Local and regional contributions to the atmospheric aerosol over Tel Aviv, Israel: a case study using elemental, ionic and organic tracers. *Atmospheric Environment*, 38(11): 1593-1604.
- Hallquist, M. et al., 2009. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(14): 5155-5236.
- Ham, R.V. et al., 2006. Static secondary ion mass spectrometry (S-SIMS) for the characterization of surface components in mineral particulates. *Talanta*, 69(1): 91-96.
- Hand, V.L. et al., 2010. Evidence of internal mixing of African dust and biomass burning particles by individual particle analysis using electron beam techniques. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 115. DOI 10.1029/2009jd012938
- Harrison, R.M., Jones, A.M., Gietl, J., Yin, J.X., Green, D.C., 2012. Estimation of the Contributions of Brake Dust, Tire Wear, and Resuspension to Nonexhaust Traffic Particles Derived from Atmospheric Measurements. *Environmental Science & Technology*, 46(12): 6523-6529.
- Harrison, R.M., Yin, J.X., 2010. Chemical speciation of PM_{2.5} particles at urban background and rural sites in the UK atmosphere. *Journal of Environmental Monitoring*, 12(7): 1404-1414.
- Hartschuh, A., Qian, H., Georgi, C., Bohmler, M., Novotny, L., 2009. Tip-enhanced near-field optical microscopy of carbon nanotubes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 394(7): 1787-1795.
- Hatch, C.D., Grassian, V.H., 2008. 10th Anniversary Review: Applications of analytical techniques in laboratory studies of the chemical and climatic impacts of mineral dust aerosol in the Earth's atmosphere. *Journal of Environmental Monitoring*, 10(8): 919-934.
- Hays, M.D., Cho, S.-H., Baldauf, R., Schauer, J.J., Shafer, M., 2011. Particle size distributions of metal and non-metal elements in an urban near-highway environment. *Atmospheric Environment*, 45(4): 925-934.
- Heal, M.R., Kumar, P., Harrison, R.M., 2012. Particles, air quality, policy and health. *Chemical Society Reviews*, 41(19): 6606-6630.
- Hirose, K., Igarashi, Y., Aoyama, M., 2008. Analysis of the 50-year records of the atmospheric deposition of long-lived radionuclides in Japan. *Applied Radiation and Isotopes*, 66(11): 1675-1678.
- Hoekstra, H.R., 1973. Cs₂MoO₄ - MoO₃ System. *Inorganic & Nuclear Chemistry Letters*, 9(12): 1291-1301.
- Hoffman, R.C., Kaleuati, M.A., Finlayson-Pitts, B.J., 2003. Knudsen Cell Studies of the Reaction of Gaseous HNO₃ with NaCl Using Less than a Single Layer of Particles at 298 K: A Modified Mechanism. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(39): 7818-7826.
- Hoffmann, T., Huang, R.J., Kalberer, M., 2011. Atmospheric Analytical Chemistry. *Analytical Chemistry*, 83(12): 4649-4664.
- Holmes, N.S., 2007. A review of particle formation events and growth in the atmosphere in the various environments and discussion of mechanistic implications. *Atmospheric Environment*, 41(10): 2183-2201.
- Hopey, J.A., Fuller, K.A., Krishnaswamy, V., Bowdle, D., Newchurch, M.J., 2008. Fourier transform infrared spectroscopy of size-segregated aerosol deposits on foil substrates. *Applied Optics*, 47(13): 2266-2274.
- Hopke, P.K. et al., 1997. Characterization of the gent stacked filter unit PM₁₀ sampler. *Aerosol Science and Technology*, 27(6): 726-735.

- Hopkins, R.J., Tivanski, A.V., Marten, B.D., Gilles, M.K., 2007. Chemical bonding and structure of black carbon reference materials and individual carbonaceous atmospheric aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 38(6): 573-591.
- Huang, K. et al., 2010. Mixing of Asian dust with pollution aerosol and the transformation of aerosol components during the dust storm over China in spring 2007. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 115. DOI 10.1029/2009jd013145
- Huang, Q. et al., 2011. Raman microscopic analysis of PM10 for assessing source distributions from agricultural operations. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 242.
- Ichoku, C. et al., 1999. Interrelationships between aerosol characteristics and light scattering during late winter in an Eastern Mediterranean arid environment. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 104(D20): 24371-24393.
- Im, U. et al., 2012. Summertime aerosol chemical composition in the Eastern Mediterranean and its sensitivity to temperature. *Atmospheric Environment*, 50: 164-173.
- IPCC, 2012. *Managing the Risks of Extreme Events and Disasters to Advance Climate Change Adaptation*.
- Isaksen, I.S.A. et al., 2009. Atmospheric composition change: Climate-Chemistry interactions. *Atmospheric Environment*, 43(33): 5138-5192.
- Ishizaka, T. et al., 2009. Reactivity between PbSO₄ and CaCO₃ particles relevant to the modification of mineral particles and chemical forms of Pb in particles sampled at two remote sites during an Asian dust event. *Atmospheric Environment*, 43(16): 2550-2560.
- Israelevich, P.L., Ganor, E., Levin, Z., Joseph, J.H., 2003. Annual variations of physical properties of desert dust over Israel. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108(D13). DOI 10.1029/2002jd003163
- Ivleva, N.P., McKeon, U., Niessner, R., Pöschl, U., 2007. Raman microspectroscopic analysis of size-resolved atmospheric aerosol particle samples collected with an ELPI: soot, humic-like substances, and inorganic compounds. *Aerosol Science and Technology*, 41(7): 655-671.
- Iyomoto, N. et al., 2008. *Appl. Phys. Lett.*, 92(null): 013508.
- Jacques, J. et al., 2010. Gaussian mixture models for the classification of high-dimensional vibrational spectroscopy data. *Journal of Chemometrics*, 24(11-12): 719-727.
- Janzen, M.P., Nicholson, R.V., Schärer, J.M., 2000. Pyrrhotite reaction kinetics: Reaction rates for oxidation by oxygen, ferric iron, and for nonoxidative dissolution. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 64(9): 1511-1522.
- Johnson, J., Harper, E.M., Lifset, R., Graedel, T.E., 2007. Dining at the periodic table: Metals concentrations as they relate to recycling. *Environmental Science & Technology*, 41(5): 1759-1765.
- Johnson, K.S. et al., 2008. Comparative analysis of urban atmospheric aerosol by particle-induced X-ray emission (PIXE), proton elastic scattering analysis (PESA), and aerosol mass spectrometry (AMS). *Environmental Science & Technology*, 42(17): 6619-6624.
- Jung, H.-J. et al., 2010. Speciation of Individual Mineral Particles of Micrometer Size by the Combined Use of Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform-Infrared Imaging and Quantitative Energy-Dispersive Electron Probe X-ray Microanalysis Techniques. *Analytical Chemistry*, 82(14): 6193-6202.
- Kallos, G. et al., 2007a. Transport and deposition patterns of ozone and aerosols in the Mediterranean region. *Air Pollution Modeling and Its Applications XVII*, 17, 187-196 pp.
- Kallos, G., Astitha, M., Katsafados, P., Spyrou, C., 2007b. Long-range transport of anthropogenically and naturally produced particulate matter in the Mediterranean and

- North Atlantic: Current state of knowledge. *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 46(8): 1230-1251.
- Kang, S., Hwang, H., Park, Y., Kim, H., Ro, C.U., 2009. Quantitative ED-EPMA combined with morphological information for the characterization of individual aerosol particles collected in Incheon, Korea. *Atmospheric Environment*, 43(22-23): 3445-3453.
- Karagulian, F., Dilbeck, C.W., Finlayson-Pitts, B.J., Nitrite-Induced Oxidation of Organic Coatings on Models for Airborne Particles. *The Journal of Physical Chemistry A*, 0(0).
- Karanasiou, A. et al., 2012. Health effects from Sahara dust episodes in Europe: Literature review and research gaps. *Environment International*, 47: 107-114.
- Kasparian, J., Wolf, J.P., 2008. Physics and applications of atmospheric nonlinear optics and filamentation. *Optics Express*, 16(1): 466-493.
- Kerr, R.A., 2002. Reducing uncertainties of global warming. *Science*, 295.
- Kim, J.S., Park, K., 2012. Atmospheric Aging of Asian Dust Particles During Long Range Transport. *Aerosol Science and Technology*, 46(8): 913-924.
- Kim, W., Doh, S.J., Yu, Y., 2012. Asian dust storm as conveyance media of anthropogenic pollutants. *Atmospheric Environment*, 49: 41-50.
- Kim, Y.J. et al., 2009. Chemical characteristics of long-range transport aerosol at background sites in Korea. *Atmospheric Environment*, 43(34): 5556-5566.
- Kocak, M., Mihalopoulos, N., Kubilay, N., 2009. Origin and source regions of PM10 in the Eastern Mediterranean atmosphere. *Atmospheric Research*, 92(4): 464-474.
- Kocak, M. et al., 2012. Influence of mineral dust transport on the chemical composition and physical properties of the Eastern Mediterranean aerosol. *Atmospheric Environment*, 57: 266-277.
- Kolb, C.E., Worsnop, D.R., 2012. Chemistry and Composition of Atmospheric Aerosol Particles. In: Johnson, M.A., Martinez, T.J. (Eds.), *Annual Review of Physical Chemistry*, Vol 63. *Annual Review of Physical Chemistry*, pp. 471-491.
- Kroll, J.H., Seinfeld, J.H., 2008. Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 42(16): 3593-3624.
- Krueger, B.J., Grassian, V.H., Cowin, J.P., Laskin, A., 2004. Heterogeneous chemistry of individual mineral dust particles from different dust source regions: the importance of particle mineralogy. *Atmospheric Environment*, 38(36): 6253-6261.
- Krueger, B.J., Grassian, V.H., Cowin, J.P., Laskin, A., 2005. Heterogeneous chemistry of individual mineral dust particles from different dust source regions: the importance of particle mineralogy (vol 36, pg 6253, 2004). *Atmospheric Environment*, 39(2): 395-395.
- Krueger, B.J., Grassian, V.H., Iedema, M.J., Cowin, J.P., Laskin, A., 2003. Probing heterogeneous chemistry of individual atmospheric particles using scanning electron microscopy and energy-dispersive x-ray analysis. *Analytical Chemistry*, 75(19): 5170-5179.
- Kulmala, M., Kerminen, V.M., 2008. On the formation and growth of atmospheric nanoparticles. *Atmospheric Research*, 90(2-4): 132-150.
- Kulmala, M. et al., 2004. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. *Journal of Aerosol Science*, 35(2): 143-176.
- Kuznetsov, A.Y. et al., 2006. Pressure-induced chemical decomposition and structural changes of boric acid. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(28): 13858-13865.
- Lacoue-Negre, M., 2010. Chimie de l'iode dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire en situation d'accident grave – Etude de mélanges CsI/MoO₃ sous vapeur d'eau, Université de Lille I, 262 pp.

- Laj, P. et al., 2009. Measuring atmospheric composition change. *Atmospheric Environment*, 43(33): 5351-5414.
- Lamaison, L., Allemant, L.Y., Robache, A., Galloo, J.C., 2009. Quantification of Trace Metalloids and Metals in Airborne Particles Applying Dynamic Reaction Cell Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Applied Spectroscopy*, 63(1): 87-91.
- Laskin, A., 2010. Electron Beam Analysis and Microscopy of Individual Particles. In: Signorell, R., Reid, J. (Eds.), *Fundamental and Application in Aerosols Spectroscopy*. Taylor and Francis Books, Inc., Boca Raton, FL, pp. 243-272.
- Laskin, A., Laskin, J., Nizkorodov, S.A., 2012a. Mass spectrometric approaches for chemical characterisation of atmospheric aerosols: critical review of the most recent advances. *Environmental Chemistry*, 9(3): 163-189.
- Laskin, A. et al., 2012b. Tropospheric chemistry of internally mixed sea salt and organic particles: Surprising reactivity of NaCl with weak organic acids. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 117. DOI 10.1029/2012jd017743
- Laskin, A., Wietsma, T.W., Krueger, B.J., Grassian, V.H., 2005. Heterogeneous chemistry of individual mineral dust particles with nitric acid: A combined CCSEM/EDX, ESEM, and ICP-MS study. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 110(D10). DOI 10.1039/b417366j
- Ledoux, F., Courcot, D., Courcot, L., Aboukais, A., Puskaric, E., 2009. Atmospheric aerosols behaviour at an industrial area in Northern France. *International Journal of Environment and Pollution*, 39(3-4): 286-305.
- Ledoux, F. et al., 2002. EPR investigations of Mn²⁺, Fe³⁺ ions and carbonaceous radicals in atmospheric particulate aerosols during their transport over the eastern coast of the English Channel. *Atmospheric Environment*, 36(6): 939-947.
- Ledoux, F., Zhilinskaya, E.A., Courcot, D., Aboukais, A., Puskaric, E., 2004. EPR investigation of iron in size segregated atmospheric aerosols collected at Dunkerque, Northern France. *Atmospheric Environment*, 38(8): 1201-1210.
- Lehmpuhl, D.W., Ramirez-Aguilar, K.A., Michel, A.E., Rowlen, K.L., Birks, J.W., 1999. Physical and chemical characterization of atmospheric aerosols by atomic force microscopy. *Analytical Chemistry*, 71(2): 379-383.
- Lenny Bernstein, P.B., Osvaldo Canziani, Zhenlin Chen, Renate Christ, Ogunlade Davidson, William Hare, Saleemul et al., 2007. *Climate Change 2007: Synthesis Report*, IPCC Geneva, Switzerland.
- Lewi, J., Schwarz, M., von der Hardt, P., 1998. Phebus FP: Fission product behaviour. *Atw-Internationale Zeitschrift Fur Kernenergie*, 43(2): 92-96.
- Li, J., Anderson, J.R., Buseck, P.R., 2003. TEM study of aerosol particles from clean and polluted marine boundary layers over the North Atlantic. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108(D6). DOI 10.1029/2002jd002106
- Lis, L.J., Goheen, S.C., Kauffman, J.W., 1977. Raman spectroscopy of fatty acid blodgett langmuir multilayer assemblies. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 78(2): 492-497.
- Liu, H.X., Papangelakis, V.G., 2005. Thermodynamic equilibrium of the O-2-ZnSO₄-H₂SO₄-H₂O system from 25 to 250 degrees C. *Fluid Phase Equilibria*, 234(1-2): 122-130.
- Liu, S., Takahama, S., Russell, L.M., Gilardoni, S., Baumgardner, D., 2009. Oxygenated organic functional groups and their sources in single and submicron organic particles in MILAGRO 2006 campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(18): 6849-6863.
- Liu, Z.H., Li, L.Q., 2006. A new hydrated cesium heptaborate Cs₂B₇O₉(OH)₅ : Synthesis and crystal structure. *Crystal Growth & Design*, 6(6): 1247-1249.

- Lixia, Z., Jiang, W., Qi, W., 2007. Thermochemistry of potassium strontium tetraborate decahydrate. *Thermochimica Acta*, 464(1-2): 83-85.
- Lowry, G.V., Gregory, K.B., Apte, S.C., Lead, J.R., 2012a. Guest Comment: Transformations of Nanomaterials in the Environment Focus Issue. *Environmental Science & Technology*, 46(13): 6891-6892.
- Lowry, G.V., Gregory, K.B., Apte, S.C., Lead, J.R., 2012b. Transformations of Nanomaterials in the Environment. *Environmental Science & Technology*, 46(13): 6893-6899.
- Lucarelli, F. et al., 2011. Is PIXE still a useful technique for the analysis of atmospheric aerosols? The LABEC experience. *X-Ray Spectrometry*, 40(3): 162-167.
- Luria, M. et al., 1996. Atmospheric sulfur over the east Mediterranean region. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 101(D20): 25917-25930.
- Ma, Q.X., Liu, Y.C., Liu, C., Ma, J.Z., He, H., 2012. A case study of Asian dust storm particles: Chemical composition, reactivity to SO₂ and hygroscopic properties. *Journal of Environmental Sciences-China*, 24(1): 62-71.
- Maenhaut, W. et al., 1996. A new cascade impactor for aerosol sampling with subsequent PIXE analysis. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 109: 482-487.
- Maenhaut, W., Ptasinski, J., Cafmeyer, J., 1999. Detailed mass size distributions of atmospheric aerosol species in the Negev desert, Israel, during ARACHNE-96. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 150(1-4): 422-427.
- Maenhaut, W., Raes, N., Wang, W., 2011. Analysis of atmospheric aerosols by particle-induced X-ray emission, instrumental neutron activation analysis, and ion chromatography. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 269(22): 2693-2698.
- Mamane, Y., Gottlieb, J., 1992. Nitrate formation on sea-salt and mineral particles – A single particle approach. *Atmospheric Environment Part a-General Topics*, 26(9): 1763-1769.
- Maria, S.F., Russell, L.M., Turpin, B.J., Porcja, R.J., 2002. FTIR measurements of functional groups and organic mass in aerosol samples over the Caribbean. *Atmospheric Environment*, 36(33): 5185-5196.
- Maria, S.F. et al., 2003. Source signatures of carbon monoxide and organic functional groups in Asian Pacific Regional Aerosol Characterization Experiment (ACE-Asia) submicron aerosol types. *J. Geophys. Res.*, 108(D23): 8637. DOI 10.1029/2003jd003703
- Marris, H. et al., 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.
- Masion, A. et al., 2012. Environmental fate of nanoparticles: physical chemical and biological aspects - a few snapshots. *International Journal of Nanotechnology*, 9(3-7): 167-180.
- Maskey, S. et al., 2010. The influence of collecting substrates on the single-particle characterization of real atmospheric aerosols. *Analytica Chimica Acta*, 658(2): 120-127.
- Maskey, S. et al., 2011. Single-particle characterization of summertime Antarctic aerosols collected at King George Island using quantitative energy-dispersive electron probe X-ray microanalysis and attenuated total reflection Fourier transform-infrared imaging techniques. *Environmental Science & Technology*: null-null.
- Maynard, D.N., 1979. Nutritional disorders of vegetable crops: A review. *Journal of Plant Nutrition*, 1(1): 1-23.

- McMurry, P.H., 2000. A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmospheric Environment*, 34(12-14): 1959-1999.
- Millan, R. et al., 2011. Spatial variation of biological and pedological properties in an area affected by a metallurgical mercury plant: Almadenejos (Spain). *Applied Geochemistry*, 26(2): 174-181.
- Mochida, M., Kitamori, Y., Kawamura, K., Nojiri, Y., Suzuki, K., 2002. Fatty acids in the marine atmosphere: Factors governing their concentrations and evaluation of organic films on sea-salt particles. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107(D17).
- Mochida, M., Umemoto, N., Kawamura, K., Lim, H.J., Turpin, B.J., 2007. Bimodal size distributions of various organic acids and fatty acids in the marine atmosphere: Influence of anthropogenic aerosols, Asian dusts, and sea spray off the coast of East Asia. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 112(D15). DOI 10.1029/2001jd001278
- Moffet, R.C. et al., 2008. Characterization of aerosols containing Zn, Pb, and Cl from an industrial region of Mexico City. *Environmental Science & Technology*, 42(19): 7091-7097.
- Moffet, R.C. et al., 2012. Iron speciation and mixing in single aerosol particles from the Asian continental outflow. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 117. DOI 10.1029/2011jd016746
- Moffet, R.C., Henn, T., Laskin, A., Gilles, M.K., 2010. Automated Chemical Analysis of Internally Mixed Aerosol Particles Using X-ray Spectromicroscopy at the Carbon K-Edge. *Analytical Chemistry*, 82(19): 7906-7914.
- Monks, P.S. et al., 2009. Atmospheric composition change - global and regional air quality. *Atmospheric Environment*, 43(33): 5268-5350.
- Mudunkotuwa, I.A., Pettibone, J.M., Grassian, V.H., 2012. Environmental Implications of Nanoparticle Aging in the Processing and Fate of Copper-Based Nanomaterials. *Environmental Science & Technology*, 46(13): 7001-7010.
- Murphy, D.M. et al., 1998a. Influence of sea-salt on aerosol radiative properties in the Southern Ocean marine boundary layer. *Nature*, 392(6671): 62-65.
- Murphy, D.M., Thomson, D.S., Middlebrook, A.M., Schein, M.E., 1998b. In situ single-particle characterization at Cape Grim. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 103(D13): 16485-16491.
- Nabat, P., Solmon, F., Mallet, M., Kok, J.F., Somot, S., 2012. Dust emission size distribution impact on aerosol budget and radiative forcing over the Mediterranean region: a regional climate model approach. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(21): 10545-10567.
- Naoe, H. et al., 2012. Mixing state of aerosol particles at Mt. Hotaka, Japan: A case study in winter. *Atmospheric Research*, 118: 170-179.
- Nava, S. et al., 2012. Saharan dust impact in central Italy: An overview on three years elemental data records. *Atmospheric Environment*, 60: 444-452.
- Ndour, M., Conchon, P., D'Anna, B., Ka, O., George, C., 2009a. Photochemistry of mineral dust surface as a potential atmospheric renoxification process. *Geophys. Res. Lett.*, 36(5): L05816 (<http://dx.doi.org/10.1029/2008GL036662>)
- Ndour, M. et al., 2008. Photoenhanced uptake of NO₂ on mineral dust: Laboratory experiments and model simulations. *Geophys. Res. Lett.*, 35(5): L05812. (<http://dx.doi.org/10.1029/2007GL032006>)
- Ndour, M., Nicolas, M., D'Anna, B., Ka, O., George, C., 2009b. Photoreactivity of NO₂ on mineral dusts originating from different locations of the Sahara desert. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(9): 1312-1319.

- Nelson, M.P. et al., 2001. Combining Raman chemical imaging and scanning electron microscopy to characterize ambient fine particulate matter. *Aerosol Science and Technology*, 34(1): 108-117.
- Noble, C.A., Prather, K.A., 2000. Real-time single particle mass spectrometry: A historical review of a quarter century of the chemical analysis of aerosols. *Mass Spectrometry Reviews*, 19(4): 248-274.
- Nowack, B., Bucheli, T.D., 2007. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environmental Pollution*, 150(1): 5-22.
- Nowack, B. et al., 2012. Potential scenarios for nanomaterial release and subsequent alteration in the environment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31(1): 50-59.
- Offroy, M., 2012. Développement de la super-résolution appliquée à l'imagerie des spectroscopies vibrationnelles, Université de Lille 1, 200 pp.
- Offroy, M., Roggo, Y., Milanfar, P., Duponchel, L., 2010. Infrared chemical imaging: Spatial resolution evaluation and super-resolution concept. *Analytica Chimica Acta*, 674(2): 220-226.
- Osan, J., Szaloki, I., Ro, C.U., Van Grieken, R., 2000. Light element analysis of individual microparticles using thin-window EPMA. *Mikrochimica Acta*, 132(2-4): 349-355.
- Perdrix, E. et al., 2003. Speciation of lead in ambient air dust combining individual particle analysis by ESEM-EDS, micro-Raman, micror-PIXE and bulk analysis by ICP-MS and selective chemical extractions. *Journal De Physique Iv*, 107: 1037-1040.
- Piatak, N.M., Seal, R.R., 2010. Mineralogy and the release of trace elements from slag from the Hegeler Zinc smelter, Illinois (USA). *Applied Geochemistry*, 25(2): 302-320.
- Piatak, N.M., Seal, R.R., 2012. Mineralogy and environmental geochemistry of historical iron slag, Hopewell Furnace National Historic Site, Pennsylvania, USA. *Applied Geochemistry*, 27(3): 623-643.
- Piatak, N.M., Seal, R.R., Hammarstrom, J.M., 2004. Mineralogical and geochemical controls on the release of trace elements from slag produced by base- and precious-metal smelting at abandoned mine sites. *Applied Geochemistry*, 19(7): 1039-1064.
- Piazzola, J. et al., 2012. Physicochemical characteristics of aerosols measured in the spring time in the Mediterranean coastal zone. *Atmospheric Environment*, 54: 545-556.
- Ponthieu, M., Juillot, F., Morin, G., Benedetti, M.F., 2002. Metal ion speciation in smelter impacted soils and soil solution. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 66(15A): A612-A612.
- Poschl, U., 2005. Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects. *Angewandte Chemie-International Edition*, 44(46): 7520-7540.
- Posfai, M., Anderson, J.R., Buseck, P.R., Shattuck, T.W., Tindale, N.W., 1994. Constituents of a Remote Pacific marine aerosol – A TEM study. *Atmospheric Environment*, 28(10): 1747-1756.
- Posfai, M., Anderson, J.R., Buseck, P.R., Sievering, H., 1995. Compositional variations of sea-salt mode aerosol-particles from the North Atlantic. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 100(D11): 23063-23074.
- Posfai, M., Buseck, P.R., 2010. Nature and Climate Effects of Individual Tropospheric Aerosol Particles. In: Jeanloz, R., Freeman, K.H. (Eds.), *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, Vol 38. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, pp. 17-43.
- Posfai, M., Simonics, R., Li, J., Hobbs, P.V., Buseck, P.R., 2003. Individual aerosol particles from biomass burning in southern Africa: 1. Compositions and size distributions of carbonaceous particles. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108(D13). DOI 10.1029/2002jd002291

- Posfai, M., Xu, H.F., Anderson, J.R., Buseck, P.R., 1998. Wet and dry sizes of atmospheric aerosol particles: An AFM-TEM study. *Geophysical Research Letters*, 25(11): 1907-1910.
- Pratesi, G., Cipriani, C., 2000. Selective depth analyses of the alteration products of bornite, chalcopyrite and pyrite performed by XPS, AES, RBS. *European Journal of Mineralogy*, 12(2): 397-409.
- Prather, K.A., Hatch, C.D., Grassian, V.H., 2008. Analysis of Atmospheric Aerosols, *Annual Review of Analytical Chemistry*. *Annual Review of Analytical Chemistry*, pp. 485-514.
- Pratt, K.A., Prather, K.A., 2012a. Mass spectrometry of atmospheric aerosols. Recent developments and applications. Part I: Off-line mass spectrometry techniques. *Mass Spectrometry Reviews*, 31(1): 1-16.
- Pratt, K.A., Prather, K.A., 2012b. Mass spectrometry of atmospheric aerosols. Recent developments and applications. Part II: On-line mass spectrometry techniques. *Mass Spectrometry Reviews*, 31(1): 17-48.
- Querol, X. et al., 2009. Variability in regional background aerosols within the Mediterranean. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(14): 4575-4591.
- Raes, F. et al., 2000. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment*, 34(25): 4215-4240.
- Ramirez-Aguilar, K.A., Lehmpuhl, D.W., Michel, A.E., Birks, J.W., Rowlen, K.L., 1999. Atomic force microscopy for the analysis of environmental particles. *Ultramicroscopy*, 77(3-4): 187-194.
- Ravishankara, A.R., 1999. Heterogeneous and multiphase chemistry in the troposphere. *Science*, 276: 1058-1065.
- Rimetz-Planchon, J., 2007. Les aérosols de pollution en zone urbaine et industrielle sous influence marine. *Physico chimie des particules.*, Université des Sciences et Technologies de Lille, 284 pp.
- Rimetz-Planchon, J., Perdrix, E., Sobanska, S., Bremard, C., 2008. PM10 air quality variations in an urbanized and industrialized harbor. *Atmospheric Environment*, 42(31): 7274-7283.
- Ro, C.-U., Hwang, H., Kim, H., Chun, Y., Van Grieken, R., 2005. Single-particle characterization of four "Asian dust" samples collected in Korea, using low-Z particle electron probe X-ray microanalysis. *Environmental Science & Technology*, 39: 1409-1419.
- Ro, C.-U., Kim, H., Van Grieken, R., 2004. An expert system for chemical speciation of individual particles using low-Z particle electron probe X-ray microanalysis data. *Analytical Chemistry*, 76: 1322-1327.
- Ro, C.-U. et al., 2003. A Monte Carlo program for quantitative electron-induced X-ray analysis of individual particles. *Analytical Chemistry*, 75: 851-859.
- Ro, C.-U., Osán, J., Van Grieken, R., 1999. Determination of low-Z elements in individual environmental particles using windowless EPMA. *Analytical Chemistry*, 71: 1521-1528.
- Ro, C.U. et al., 2000. Determination of chemical species in individual aerosol particles using ultrathin window EPMA. *Environmental Science & Technology*, 34(14): 3023-3030.
- Rodriguez, S., Alastuey, A., Querol, X., 2012. A review of methods for long term in situ characterization of aerosol dust. *Aeolian Research*, 6: 55-74.
- Rossi, M.J., 2003. Heterogeneous reactions on salts. *Chemical Reviews*, 103(12): 4823-4882.
- Rouviere, A., Ammann, M., 2010. The effect of fatty acid surfactants on the uptake of ozone to aqueous halogenide particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(23): 11489-11500.

- Ruby, M.V. et al., 1999. Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment. *Environmental Science & Technology*, 33(21): 3697-3705.
- Ruckebusch, C., Duponchel, L., Huvenne, J.P., Saurina, J., 2004. Multivariate curve resolution of step-scan FTIR spectral data. *Vibrational Spectroscopy*, 35(1-2): 21-26.
- Ruckebusch, C., Duponchel, L., Sombret, B., Huvenne, J.P., Saurina, J., 2003. Time-resolved step-scan FT-IR spectroscopy: Focus on multivariate curve resolution. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 43(6): 1966-1973.
- Rudich, Y., Donahue, N.M., Mentel, T.F., 2007. Aging of organic aerosol: Bridging the gap between laboratory and field studies, *Annual Review of Physical Chemistry. Annual Review of Physical Chemistry*, pp. 321-352.
- Russell, L.M., Maria, S.F., Myneni, S.C.B., 2002. Mapping organic coatings on atmospheric particles. *Geophysical Research Letters*, 29(16).
- Ryu, J., Ro, C.U., 2009. Attenuated Total Reflectance FT-IR Imaging and Quantitative Energy Dispersive-Electron Probe X-ray Microanalysis Techniques for Single Particle Analysis of Atmospheric Aerosol Particles. *Analytical Chemistry*, 81(16): 6695-6707.
- Rzepka-Cuny, M.A., Cuny, D., 2011. Preliminary researches on the use of an air biomonitoring using plants in a complex industrial zone: application of ray-grass in Dunkerque. *Acta Botanica Gallica*, 158(3): 387-400.
- Sadezky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., Niessner, R., Pöschl, U., 2005. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, 43(8): 1731-1742.
- Schlink, U. et al., 2007. Environmental health in port and harbor areas. In: Linkov, I., Wenning, R.J., Kiker, G.A. (Eds.), *Managing Critical Infrastructure Risks: Decision Tools and Application for Port Security. NATO Science for Peace and Security Series C-Environmental Security*, pp. 411-422.
- Schonherr, J., 2000. Calcium chloride penetrates plant cuticles via aqueous pores. *Planta*, 212(1): 112-118.
- Schreck, E. et al., 2012. Metal and metalloid foliar uptake by various plant species exposed to atmospheric industrial fallout: Mechanisms involved for lead. *Science of the Total Environment*, 427: 253-262.
- Schwartz, R.E. et al., 2010. Biogenic oxidized organic functional groups in aerosol particles from a mountain forest site and their similarities to laboratory chamber products. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(11): 5075-5088.
- Schwarz, M., Hache, G., von der Hardt, P., 1999. PHEBUS FP: a severe accident research programme for current and advanced light water reactors. *Nuclear Engineering and Design*, 187(1): 47-69.
- Schwertmann, U., Cornell, R.M., 2000. *Iron Oxides in the Laboratory*. Wiley.
- Scolaro, S. et al., 2009a. Confocal Raman imaging and atomic force microscopy of the surface reaction of NO₂ and NaCl(100) under humidity. *Journal of Raman Spectroscopy*, 40(2): 157-163.
- Scolaro, S. et al., 2009b. Confocal Raman imaging and atomic force microscopy of the surface reaction of NO₂ and NaCl(100) under humidity. *Journal of Raman Spectroscopy*, 40(2): 157-163.
- Seidl, W., 2000. Model for a surface film of fatty acids on rain water and aerosol particles. *Atmospheric Environment*, 34(28): 4917-4932.
- Seigneur, N., Bulteel, D., Damidot, D., Gauthier, A., Potdevin, J.L., 2006. Weathering of metallurgical slag heaps: multi-experimental approach of the chemical behaviours of lead and zinc. In: Popov, V., Kungolos, A., Brebbia, C.A., Itoh, H. (Eds.), *Waste*

- Management and the Environment III. Wit Transactions on Ecology and the Environment, pp. 31-40.
- Seigneur, N. et al., 2007. Effect of Pb-rich and Fe-rich entities during alteration of a partially vitrified metallurgical waste. *Journal of Hazardous Materials*, 149(2): 418-431.
- Seinfeld, J.H.a.P., S. N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change*. John Wiley and sons, 1326 pp.
- Shen, Z. et al., 2006. Mass concentration and mineralogical characteristics of aerosol particles collected at Dunhuang during ACE-Asia. *Advances in Atmospheric Sciences*, 23(2): 291-298.
- Shiraiwa, M., Selzle, K., Poschl, U., 2012. Hazardous components and health effects of atmospheric aerosol particles: reactive oxygen species, soot, polycyclic aromatic compounds and allergenic proteins. *Free Radical Research*, 46(8): 927-939.
- Shutthanandan, V. et al., 2002. Development of PIXE, PESA and transmission ion microscopy capability to measure aerosols by size and time. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 189: 284-288.
- Signorell, R., Reid, J.P., 2011. *Fundamentals and Applications in Aerosol Spectroscopy*, New York, 509 pp.
- Silva, A.V. et al., 2012. INAA and PIXE characterization of heavy metals and rare earth elements emissions from phosphorite handling in harbours. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 294(2): 277-281.
- Sipin, M.F., Guazzotti, S.A., Prather, K.A., 2003. Recent Advances and Some Remaining Challenges in Analytical Chemistry of the Atmosphere. *Analytical Chemistry*, 75(12): 2929-2940.
- Smekens, A. et al., 2007. Characterization of individual soot aggregates from different sources using image analysis. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 56(3): 211-223.
- Smoydzin, L., von Glasow, R., 2007. Do organic surface films on sea salt aerosols influence atmospheric chemistry? a model study. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(21): 5555-5567.
- Sobanska, S., Coeur, C., Maenhaut, W., Adams, F., 2003. SEM-EDX characterisation of tropospheric aerosols in the Negev desert (Israel). *Journal of Atmospheric Chemistry*, 44(3): 299-322.
- Sobanska, S., Falgayrac, G., Laureyns, J., Bremard, C., 2006. Chemistry at level of individual aerosol particle using multivariate curve resolution of confocal Raman image. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 64(5): 1102-1109.
- Sobanska, S. et al., 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(7): 3145-3154.
- Sobanska, S., Ledesert, B., Deneele, D., Laboudigue, A., 2000. Alteration in soils of slag particles resulting from lead smelting. *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie Ii Fascicule a-Sciences De La Terre Et Des Planetes*, 331(4): 271-278.
- Sobanska, S., Pauwels, B., Maenhaut, W., Adams, F., 2002. Single particle characterisation and sources of tropospheric aerosols in the Negev desert (Israel). *Journal De Physique Iv*, 12(PR10): 161-183.
- Sobanska, S. et al., 1999. Microchemical investigations of dust emitted by a lead smelter. *Environmental Science & Technology*, 33(9): 1334-1339.
- Sodeau, J.R. et al., 2009. Airborne emissions in the harbour and port of Cork. *Biomarkers*, 14: 12-16.

- Song, C.H. et al., 2012. Influence of mineral dust mixing-state and reaction probabilities on size-resolved sulfate formation in Northeast Asia. *Atmospheric Environment*, 58: 23-34.
- Song, Y.-C., Ryu, J., Malek, M.A., Jung, H.-J., Ro, C.-U., 2010. Chemical Speciation of Individual Airborne Particles by the Combined Use of Quantitative Energy-Dispersive Electron Probe X-ray Microanalysis and Attenuated Total Reflection Fourier Transform-Infrared Imaging Techniques†. *Analytical Chemistry*, 82(19): 7987-7998.
- Srivastava, A., Jain, V.K., 2007. Size distribution and source identification of total suspended particulate matter and associated heavy metals in the urban atmosphere of Delhi. *Chemosphere*, 68(3): 579-589.
- Stefaniak, E.A. et al., 2009a. Combined SEM/EDX and micro-Raman spectroscopy analysis of uranium minerals from a former uranium mine. *Journal of Hazardous Materials*, 168(1): 416-423.
- Stefaniak, E.A., Buczynska, A., Novakovic, V., Kuduk, R., Van Grieken, R., 2009b. Determination of chemical composition of individual airborne particles by SEM/EDX and micro-Raman spectrometry: a review. In: Petrovic, Z.L., Malovic, G., Maric, D. (Eds.), *Second International Workshop on Non-Equilibrium Processes in Plasmas and Environmental Science*. Journal of Physics Conference Series. Iop Publishing Ltd, Bristol.
- Stefaniak, E.A. et al., 2006. Molecular and elemental characterisation of mineral particles by means of parallel micro-Raman spectrometry and Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61(7): 824-830.
- Stemmler, K., Vlasenko, A., Guimbaud, C., Ammann, M., 2008. The effect of fatty acid surfactants on the uptake of nitric acid to deliquesced NaCl aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(17): 5127-5141.
- Sterckeman, T., Douay, F., Proix, N., Fourier, H., 2000. Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France. *Environmental Pollution*, 107(3): 377-389.
- Sterckeman, T., Douay, F., Proix, N., Fourier, H., Perdrix, E., 2002. Assessment of the contamination of cultivated soils by eighteen trace elements around smelters in the North of France. *Water Air and Soil Pollution*, 135(1-4): 173-194.
- Strak, M. et al., 2012. Respiratory Health Effects of Airborne Particulate Matter: The Role of Particle Size, Composition, and Oxidative Potential-The RAPTES Project. *Environmental Health Perspectives*, 120(8): 1183-1189.
- Sullivan, R.C., Prather, K.A., 2005. Recent Advances in Our Understanding of Atmospheric Chemistry and Climate Made Possible by On-Line Aerosol Analysis Instrumentation. *Analytical Chemistry*, 77(12): 3861-3886.
- Szalóki, I., Osán, J., Ro, C.-U., Van Grieken, R., 2000. Quantitative characterization of individual aerosol particles by thin-window electron probe microanalysis combined with iterative simulation. *Spectrochimica Acta, B* 55: 1017-1030.
- 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.
- Szaloki, I., Torok, S.B., Ro, C.U., Injuk, J., Van Grieken, R.E., 2000. X-ray spectrometry. *Analytical Chemistry*, 72(12): 211R-233R.
- Takahama, S., Gilardoni, S., Russell, L.M., 2008. Single-particle oxidation state and morphology of atmospheric iron aerosols. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 113. DOI 10.1029/2008jd009810

- Takahama, S., Gilardoni, S., Russell, L.M., Kilcoyne, A.L.D., 2007. Classification of multiple types of organic carbon composition in atmospheric particles by scanning transmission X-ray microscopy analysis. *Atmospheric Environment*, 41(40): 9435-9451.
- Takahama, S., Liu, S., Russell, L.M., 2010. Coatings and clusters of carboxylic acids in carbon-containing atmospheric particles from spectromicroscopy and their implications for cloud-nucleating and optical properties. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 115. DOI 10.1029/2009jd012622
- Tervahattu, H. et al., 2002a. New evidence of an organic layer on marine aerosols. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107(D7-8). DOI 10.1029/2000jd000282
- Tervahattu, H., Juhanaja, J., Kupiainen, K., 2002b. Identification of an organic coating on marine aerosol particles by TOF-SIMS. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107(D16). DOI 10.1029/2001jd001403
- Tervahattu, H. et al., 2005. Fatty acids on continental sulfate aerosol particles. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 110(D6). DOI 10.1029/2004jd005400
- Tripathi, A. et al., 2009. Bioaerosol Analysis with Raman Chemical Imaging Microspectroscopy. *Analytical Chemistry*, 81(16): 6981-6990.
- Tsuji, K., Nakano, K., Takahashi, Y., Hayashi, K., Ro, C.U., 2012. X-ray Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 84(2): 636-668.
- Unger, N., 2012. Global Climate Forcing by Criteria Air Pollutants. In: Gadgil, A., Liverman, D.M. (Eds.), *Annual Review of Environment and Resources*, Vol 37. *Annual Review of Environment and Resources*, pp. 1-+.
- Usher, C.R., Michel, A.E., Grassian, V.H., 2003. Reactions on mineral dust. *Chemical Reviews*, 103(12): 4883-4940.
- Uzu, G., 2009. Spéciation, transfert vers les végétaux et approche toxicologique des émissions atmosphériques d'une usine de recyclage de plomb, Université de Toulouse III, Paul Sabatier, 205 pp.
- Uzu, G. et al., 2011a. In vitro Assessment of the Pulmonary Toxicity and Gastric Availability of Lead-Rich Particles from a Lead Recycling Plant. *Environmental Science & Technology*, 45(18): 7888-7895.
- Uzu, G., Sobanska, S., Aliouane, Y., Pradere, P., Dumat, C., 2009. Study of lead phytoavailability for atmospheric industrial micronic and sub-micronic particles in relation with lead speciation. *Environmental Pollution*, 157(4): 1178-1185.
- Uzu, G., Sobanska, S., Sarret, G., Muñoz, M., Dumat, C., 2010a. Foliar Lead Uptake by Lettuce Exposed to Atmospheric Fallouts. *Environmental Science & Technology*, 44(3): 1036-1042.
- Uzu, G. et al., 2011b. Characterization of lead-recycling facility emissions at various workplaces: Major insights for sanitary risks assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2-3): 1018-1027.
- Uzu, G.I., Sobanska, S., Sarret, G.r., Muñoz, M., Dumat, C., 2010b. Foliar Lead Uptake by Lettuce Exposed to Atmospheric Fallouts. *Environmental Science & Technology*, 44(3): 1036-1042.
- Van Ham, R. et al., 2002. Static secondary ion mass spectrometry as a new analytical tool for measuring atmospheric particles on insulating substrates. *Atmospheric Environment*, 36(5): 899-909.
- Van Ham, R., Adriaens, A., Van Vaeck, L., Adams, F., 2006a. The use of time-of-flight static secondary ion mass spectrometry imaging for the molecular characterization of single aerosol surfaces. *Analytica Chimica Acta*, 558(1-2): 115-124.
- Van Ham, R. et al., 2006b. Static secondary ion mass spectrometry (S-SIMS) for the characterization of surface components in mineral particulates. *Talanta*, 69(1): 91-96.

- Vehkamäki, H., Riipinen, I., 2012. Thermodynamics and kinetics of atmospheric aerosol particle formation and growth. *Chemical Society Reviews*, 41(15): 5160-5173.
- Verma, P., Ichimura, T., Yano, T., Saito, Y., Kawata, S., 2010. Nano-imaging through tip-enhanced Raman spectroscopy: Stepping beyond the classical limits. *Laser & Photonics Reviews*, 4(4): 548-561.
- Viana, M. et al., 2008. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Journal of Aerosol Science*, 39(10): 827-849.
- VogelWeill, C., Gruger, A., 1996. Conformational study of nonanoic, Z-octadecenoic and E-9-octadecenoic acids at 90K using infrared and Raman spectroscopy .1. Vibrational spectroscopy of the conformation of nonanoic acid at 90K. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 52(10): 1297-1310.
- Waheed, A. et al., 2011. Size Distribution and Sources of Trace Metals in Ultrafine/Fine/Coarse Airborne Particles in the Atmosphere of Shanghai. *Aerosol Science and Technology*, 45(2): 163-171.
- Weinbruch, S. et al., 2012. Chemical composition and sources of aerosol particles at Zeppelin Mountain (Ny Alesund, Svalbard): An electron microscopy study. *Atmospheric Environment*, 49: 142-150.
- Widmann, J.F., Aardahl, C.L., Davis, E.J., 1998. Microparticle Raman spectroscopy. *Trends in Analytical Chemistry*, 17(6): 339-345.
- Windig, W., Antalek, B., Lippert, J.L., Batonneau, Y., Brémard, C., 2002. Combined Use of Conventional and Second-Derivative Data in the SIMPLISMA Self-Modeling Mixture Analysis Approach. *Analytical Chemistry*, 74(6): 1371-1379.
- Witt, M.L.I., Meheran, N., Mather, T.A., de Hoog, J.C.M., Pyle, D.M., 2010. Aerosol trace metals, particle morphology and total gaseous mercury in the atmosphere of Oxford, UK. *Atmospheric Environment*, 44(12): 1524-1538.
- Worobiec, A. et al., 2010. Interfaced SEM/EDX and micro-Raman Spectrometry for characterisation of heterogeneous environmental particles — Fundamental and practical challenges. *Microchemical Journal*, 94(1): 65-72.
- Worobiec, A. et al., 2007. Characterisation of concentrates of heavy mineral sands by micro-Raman spectrometry and CC-SEM/EDX with HCA. *Applied Geochemistry*, 22(9): 2078-2085.
- Yeo, B.S., Stadler, J., Schmid, T., Zenobi, R., Zhang, W.H., 2009. Tip-enhanced Raman Spectroscopy - Its status, challenges and future directions. *Chemical Physics Letters*, 472(1-3): 1-13.
- Yin, J.X., Harrison, R.M., Chen, Q., Rutter, A., Schauer, J.J., 2010. Source apportionment of fine particles at urban background and rural sites in the UK atmosphere. *Atmospheric Environment*, 44(6): 841-851.
- Yoshitake, H., 2000. Effects of surface water on NO₂-NaCl reaction studied by diffuse reflectance infrared spectroscopy (DRIRS). *Atmospheric Environment*, 34(16): 2571-2580.
- Zamburlini, M. et al., 2009. *X-Ray Spectrom.*, 38(null): 271.
- Zangmeister, C.D., Pemberton, J.E., 1998. In situ monitoring of the NaCl+HNO₃ surface reaction: The observation of mobile surface strings. *Journal of Physical Chemistry B*, 102(45): 8950-8953.
- Zangmeister, C.D., Pemberton, J.E., 2001. Raman spectroscopy of the reaction of sodium chloride with nitric acid: Sodium nitrate growth and effect of water exposure. *Journal of Physical Chemistry A*, 105(15): 3788-3795.
- Zhang, R.Y., Khalizov, A., Wang, L., Hu, M., Xu, W., 2012. Nucleation and Growth of Nanoparticles in the Atmosphere. *Chemical Reviews*, 112(3): 1957-2011.

- Zhao, D.F., Zhu, T., Chen, Q., Liu, Y.J., Zhang, Z.F., 2011. Raman micro-spectrometry as a technique for investigating heterogeneous reactions on individual atmospheric particles. *Science China-Chemistry*, 54(1): 154-160.
- Zhao, L.J., Zhang, Y.H., Wei, Z.F., Cheng, H., Li, X.H., 2006. Magnesium sulfate aerosols studied by FTIR spectroscopy: Hygroscopic properties, supersaturated structures, and implications for seawater aerosols. *Journal of Physical Chemistry A*, 110(3): 951-958.
- Zhu, C., Wang, B., Qian, W., 2008. Why do dust storms decrease in northern China concurrently with the recent global warming. *Geophys. Res. Lett.*, 35: L18702. DOI 10.1029/2008GL034886
- Ziemann, P.J., Atkinson, R., 2012. Kinetics, products, and mechanisms of secondary organic aerosol formation. *Chemical Society Reviews*, 41(19): 6582-6605.
- Zimmermann, F., Ebert, M., Worringer, A., Schutz, L., Weinbruch, S., 2007. Environmental scanning electron microscopy (ESEM) as a new technique to determine the ice nucleation capability of individual atmospheric aerosol particles. *Atmospheric Environment*, 41(37): 8219-8227.