

CHAPITRE IV

APPORTS ATMOSPHERIQUES

Les processus d'altération des verres de verrières font intervenir des facteurs extrinsèques (environnementaux, météorologiques, pollution...). Ce chapitre va nous permettre de les caractériser à Paris. Dans un premier temps, les tendances générales du climat parisien seront décrites. Puis l'étude portera sur la caractérisation du comportement de certains éléments (Na, Al, Si, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn et Pb) dans l'aérosol : étude de la composition chimique globale et étude individuelle des particules atmosphériques. Ensuite, l'accent sera mis sur le comportement de plusieurs éléments intervenant dans l'altération des verres (soufre et carbone-suie). Enfin, l'étude portera sur les apports humides.

IV.1 L'AÉROSOL ATMOSPHERIQUE

IV.1.1 L'aérosol atmosphérique

Le terme «aérosol » désigne, d'une façon générale, la suspension dans un gaz de particules solides ou liquides dont la vitesse de chute est négligeable. Cette définition recouvre ainsi une multitude de types de particules dont les dimensions varient entre 0,001 et 100 μm (Renoux 1990, Heintzenberg 1994). Pour des raisons de simplicité, le terme aérosol désignera plus précisément par la suite la fraction particulaire solide du mélange.

Différentes présentations et fonctions ont été utilisées pour caractériser la distribution en taille de l'aérosol. Depuis les travaux de Whitby, on considère que l'aérosol se répartit selon trois modes granulométriques représentatifs de processus de genèse physico-chimiques particuliers (Whitby 1978, Madelaine 1979).

- le mode «nucléation » qui correspond à des particules de diamètre inférieur à 0,04 μm . Cette fraction correspond aux noyaux d'Aïtken. Dans ce mode, on trouve les particules primaires de condensation et les noyaux provenant de la nucléation homogène (conversion gaz-particules).
- le mode «accumulation » est constitué par les particules dont le diamètre moyen est compris entre 0,04 et 2 μm . Ce mode comprend les particules provenant de la coagulation de particules du mode «nucléation » ainsi que les noyaux ayant grossi par condensation (nucléation hétérogène).

- le mode « grosses particules » comprend les particules ayant un diamètre supérieur à 2 μm . Ces particules sont formées essentiellement par des processus mécaniques (embruns, érosion des sols...).

On répartit également les particules selon deux fractions : la fraction fine qui correspond aux particules des modes « nucléation » et « accumulation », et la fraction large qui correspond aux particules du mode « grosses particules ». La proportion en nombre est répartie inégalement entre ces deux fractions, la fraction fine formant de loin la part de l'aérosol la plus importante. Au contraire, la fraction large représente la plus grande part de l'aérosol en masse.

IV.1.2 Evolution de l'aérosol atmosphérique

Les aérosols sont d'origine soit naturelle soit anthropique. Ces particules peuvent être formées directement (érosion éolienne, poussières volcaniques, feux de forêt, sels marins..., combustion d'hydrocarbures, émissions industrielles...) ou bien elles peuvent résulter d'une conversion gaz-particule, parfois conséquence d'une évolution chimique plus ou moins complexe de précurseurs gazeux (sulfates, nitrates...).

Une fois générées, ces particules évoluent. Cette évolution dépend d'une part de leur granulométrie, de leur concentration et de leur nature chimique, mais également des conditions atmosphériques dans lesquelles elles se trouvent (taux d'humidité, vent...).

La fraction la plus fine disparaît principalement par coagulation.

La fraction intermédiaire peut évoluer différemment selon les conditions météorologiques. Sa granulométrie est propice à la formation de gouttelettes et elle peut donc être éliminée par incorporation dans les gouttes d'un nuage (« rain out »). Par ailleurs, sa gamme granulométrique la rend plus susceptible d'être entraînée par lessivage lors d'épisodes pluvieux (« wash out »). Dans les deux cas, on a un dépôt par voie humide. Ces particules, soumises principalement au mouvement brownien, peuvent également disparaître après impaction sur un substrat (dépôt sec).

Les grosses particules sont éliminées le plus souvent par lessivage ou impaction/sédimentation.

Les différents mécanismes de dépôt et leur théorie sont détaillés plus précisément dans Prodi et Tampieri 1982, Camuffo 1998 et Renoux et Bouland 1998. Les méthodes de mesure et leurs applications sont exposées plus en détail dans : McMahon 1979, Sehmel 1980, Nicholson 1988b, Gilbert 1990.

Le dépôt d'une particule sur une surface dépend des forces d'adhésion entre la particule et la surface (forces de Van der Waals, force électrostatique, tension de surface du film d'eau adsorbé en surface, effet de la rugosité...) (Billings et Gussman 1976, Nicholson 1988a). Par ailleurs, une fois

déposée, une particule peut à nouveau être soumise à des forces extérieures (vent, mouvement de véhicules,...) qui peuvent entraîner sa remise en suspension (Nicholson 1988a).

IV.2 L'ATMOSPHERE PARISIENNE

IV.2.1 La situation climatique de Paris

La ville de Paris s'est développée au cœur du Bassin parisien sur une plaine formée par la Seine. La ville et son agglomération couvrent plus de 2000 km², elles comptent environ 10 millions d'habitants.

Le climat est de type semi-continental. Les températures mensuelles moyennes s'échelonnent entre 4,1°C en janvier à 19,5°C en juillet avec une moyenne annuelle de 11,2°C (moyennes entre 1961 et 1990) (normales climatiques Météo-France). Les précipitations annuelles sont de 635 mm en moyenne (entre 1970 et 1997) sur environ 165 jours/an. Les apports en eau s'effectuent également par les effets de condensation, de brouillards et de brumes. Les valeurs moyennes mensuelles de l'humidité relative varient entre 68 % (en juillet) et 84 % (en novembre et décembre) entre 1961 et 1990, soit une moyenne annuelle de 76 %. Le régime des vents à Paris privilégie un axe nord-nord-est/sud-sud-ouest. Les vitesses moyennes dépassent rarement 8 m/s. Les vents les plus importants sont observés en hiver.

Il est important de noter que Paris intra-muros bénéficie d'un microclimat particulier caractérisé par une température supérieure de 2°C à 3°C par rapport à l'agglomération environnante. Cette chaleur n'est pas uniquement due à la situation géographique de la ville mais elle est également due aux émissions thermiques du chauffage urbain et à la lentille de pollution qui stagne au dessus de la ville et qui arrête les vents et diminue la pluie.

IV.2.2 La mesure de la pollution atmosphérique à Paris

Le développement récent des agglomérations urbaines et des activités industrielles a entraîné une augmentation importante de la pollution. Cette pollution est engendrée par l'émission massive dans l'atmosphère de substances polluantes en quantités bien supérieures à celles naturellement rencontrées, entraînant ainsi une modification de la composition de l'air. Ces polluants se présentent soit sous forme gazeuse (SO₂, NO_x, CO, O₃...), soit sous forme particulaire.

La qualité de l'atmosphère parisienne est suivie depuis les années 50 avec les mesures de l'acidité forte et des fumées noires. D'autres polluants gazeux ou particuliers ont par la suite été mesurés également par le Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris et Airparif : NO, NO₂, O₃, CO,

CO₂, certains Hydrocarbures Aromatiques Monocycliques (benzène, toluène, éthylbenzène, m+p et o xylène, 1,2,4 triméthylbenzène), certains Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, certains aldéhydes, et certains métaux (Pb, Ni, Cd, As).

IV.2.3 Evolution de la pollution atmosphérique à Paris

IV.2.3.1 Les variations annuelles

Les archives des mesures permettent de suivre l'évolution de certains polluants de l'atmosphère parisienne (Airparif 1995a, Airparif 1997).

Les pollutions soufrée et particulaire ne cessent de diminuer depuis les années 70 suite au départ de certaines industries polluantes et de la réduction des teneurs en soufre des combustibles utilisés. Pourtant la pollution particulaire reste un problème du fait du changement de la nature et de la taille des particules émises depuis quelques années par les moteurs diesel.

Les teneurs en NO_x sont relativement constantes sur Paris depuis le début des années 80. Ceci peut être dû au fait que la diminution des émissions des moteurs à essence a été contrebalancée par l'augmentation du trafic. Les teneurs en SO₂ et Fumées Noires sont constantes depuis le début des années 90 (Fig. IV.1).

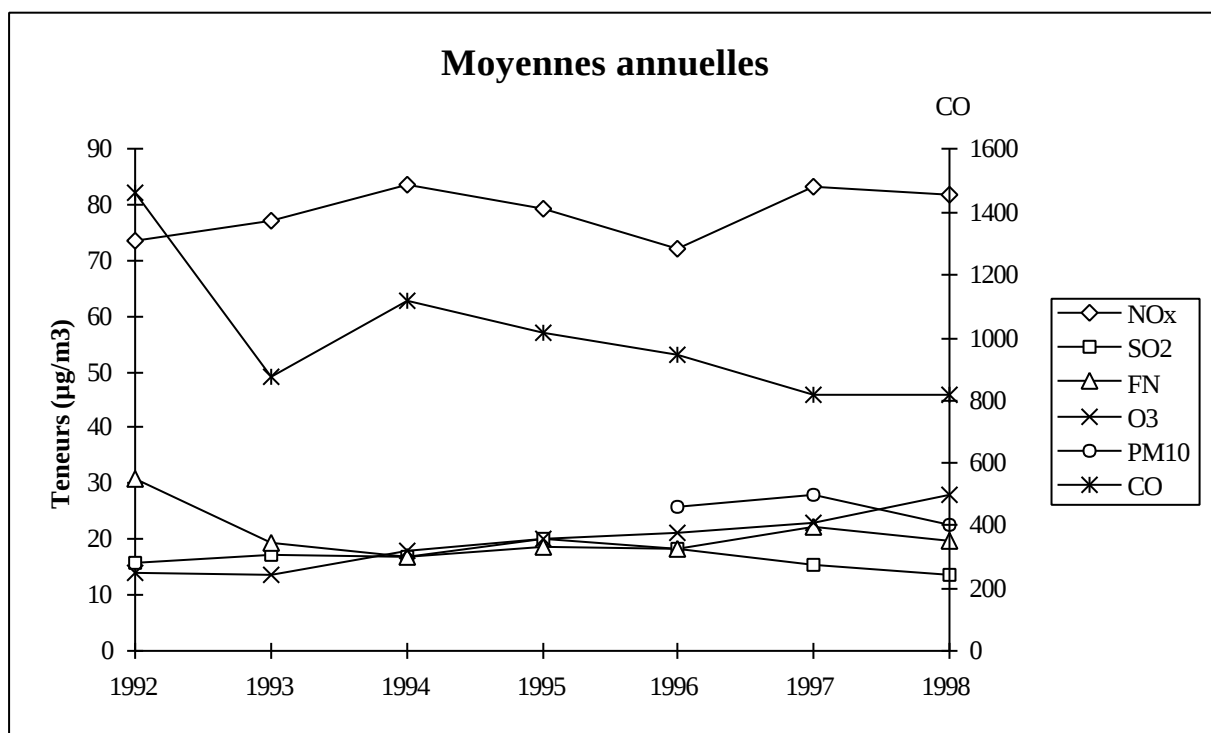


Fig. IV.1 : Moyennes annuelles (µg/m³) des teneurs en divers polluants mesurées à Paris depuis 1992 (Airparif)

Les teneurs en CO semblent diminuer depuis le début des années 90 (Fig. IV.1). Ce fait tient au développement des véhicules à essence équipés de pots d'échappement catalytiques qui émettent moins de CO que les véhicules non équipés, à l'augmentation de la part des véhicules diesel qui émettent peu de CO et à l'amélioration de la carburation des véhicules non équipés.

Les teneurs en plomb ont nettement diminué depuis la baisse des teneurs de l'essence plombée (0,15 g/l depuis 1989) et le développement de l'utilisation de l'essence sans plomb. Les teneurs semblent aujourd'hui s'être stabilisées.

Les teneurs moyennes en ozone, quant à elles, augmentent.

IV.2.3.2 Les variations mensuelles

Les moyennes mensuelles permettent de mettre en évidence les évolutions annuelles des différents polluants analysés. Certains présentent une forte saisonnalité du fait de la saisonnalité de leur source (Fig. IV.2) (Airparif 1997).

Les teneurs en dioxyde de soufre sont bien plus élevées en hiver (novembre-février) qu'en été (juillet-août), du fait d'une hausse des émissions par le chauffage urbain et de la plus grande stabilité de l'atmosphère sur cette période.

Les oxydes d'azote présentent une saisonnalité moins marquée. On observe toutefois des teneurs plus faibles en été. Ceci peut être dû à une émission constante sur l'année liée à des conditions dispersives plus défavorables en hiver.

Les Fumées Noires et les PM₁₀ (= Particulate Matter dont le diamètre est inférieur à 10 µm) présentent également une saisonnalité importante liée à une hausse des émissions en hiver combinées à des conditions météorologiques défavorables à leur dispersion.

L'ozone présente une très forte saisonnalité avec des teneurs élevées en été du fait d'une importante production photochimique.

Le CO présente une légère variation saisonnière avec des teneurs plus fortes en hiver du fait d'une hausse des émissions d'hydrocarbures imbrûlés (lorsque les moteurs sont froids) et de la plus grande stabilité atmosphérique.

IV.2.3.3 Choix des périodes de prélèvements : les filtrations d'air

L'objet de ce travail est d'étudier l'influence de l'environnement atmosphérique sur l'altération de verres fragiles. L'étude de cet environnement s'appuie sur deux campagnes de prélèvements de l'aérosol urbain. Ces prélèvements ont été effectués au cours de l'expérience d'exposition des verres modèles.

Par ailleurs, puisque certains polluants présentent des variations saisonnières marquées, il y a tout lieu de penser que leur incidence sera différente selon qu'ils présentent de fortes teneurs ou non. De même, les apports d'eau jouent un rôle prépondérant dans le mécanisme d'altération. Il a donc été nécessaire de choisir des périodes de prélèvement se déroulant lors de situations météorologiques contrastées, avec des teneurs en polluants contrastées également.

Nous avons donc choisi deux périodes de prélèvements entre lesquelles les teneurs en dioxyde de soufre sont très contrastées : en mai et en novembre (Airparif 1995a).

Les conditions atmosphériques sont également très différentes entre la fin de l'automne et la fin du printemps, avec des températures plus faibles et une humidité relative plus élevée en novembre (Cf. II.1.2.2 et II.2.2). Ces prélèvements coïncident également avec les deux premières semaines d'exposition des deux séries des verres modèles (série de novembre et série de mai).

Les filtrations d'air furent effectuées du 18/11/97 à partir de 22h au 3/12/97 à 6h du matin, pour la série de novembre, et du 20/05/98 à 6h au 3/06/98 à 6h, pour la série de mai.

IV.2.4 Conditions météorologiques au cours de l'exposition des verres modèles

L'évolution des conditions météorologiques (température, humidité relative, hauteur des pluies) a été suivie pendant l'année d'exposition des verres modèles grâce aux données de Météo-France (Fig. IV.3 et Tab. IV.1).

	nov. 97	déc. 97	janv. 98	fév. 98	mars 98	avril 98	mai 98	juin 98	juil. 98	août 98	sept. 98	oct. 98	nov. 98
T°	10,0	7,5	6,4	7,9	10,4	11,1	18,0	19,3	19,3	21,2	17,5	12,9	8,8
HR	80,8	77,8	72,7	70,1	61,7	68,8	55,8	59,2	61,4	55,1	69,3	74,1	71,6
Pluie	26,8	99,6	76,6	6,2	22,4	123,6	15,6	51,4	36,2	51,4	92,4	109,4	26,2

Tab. IV.1 : Moyennes mensuelles (ou mi-mensuelles pour les mois de novembre) de la température (°C) et de l'Humidité Relative (%), et hauteur des pluies (mm) mesurées à la Tour Saint Jacques (Météo-France)

IV.2.4.1 La température

Les températures ont été mesurées à la fois à la Tour Saint Jacques et au sommet de la Tour Eiffel. Ceci permet d'estimer les périodes d'inversion de température, propices à l'accumulation des polluants. L'inversion de température se calcule en tenant compte des hauteurs respectives des deux sites de relevés : 280 m pour la Tour Eiffel et 55 m pour la Tour Saint Jacques et du gradient adiabatique (0,6°C/100m), d'où $Inv = T_{\text{Eiffel}} - (T_{\text{StJacques}} - 1,35)$.

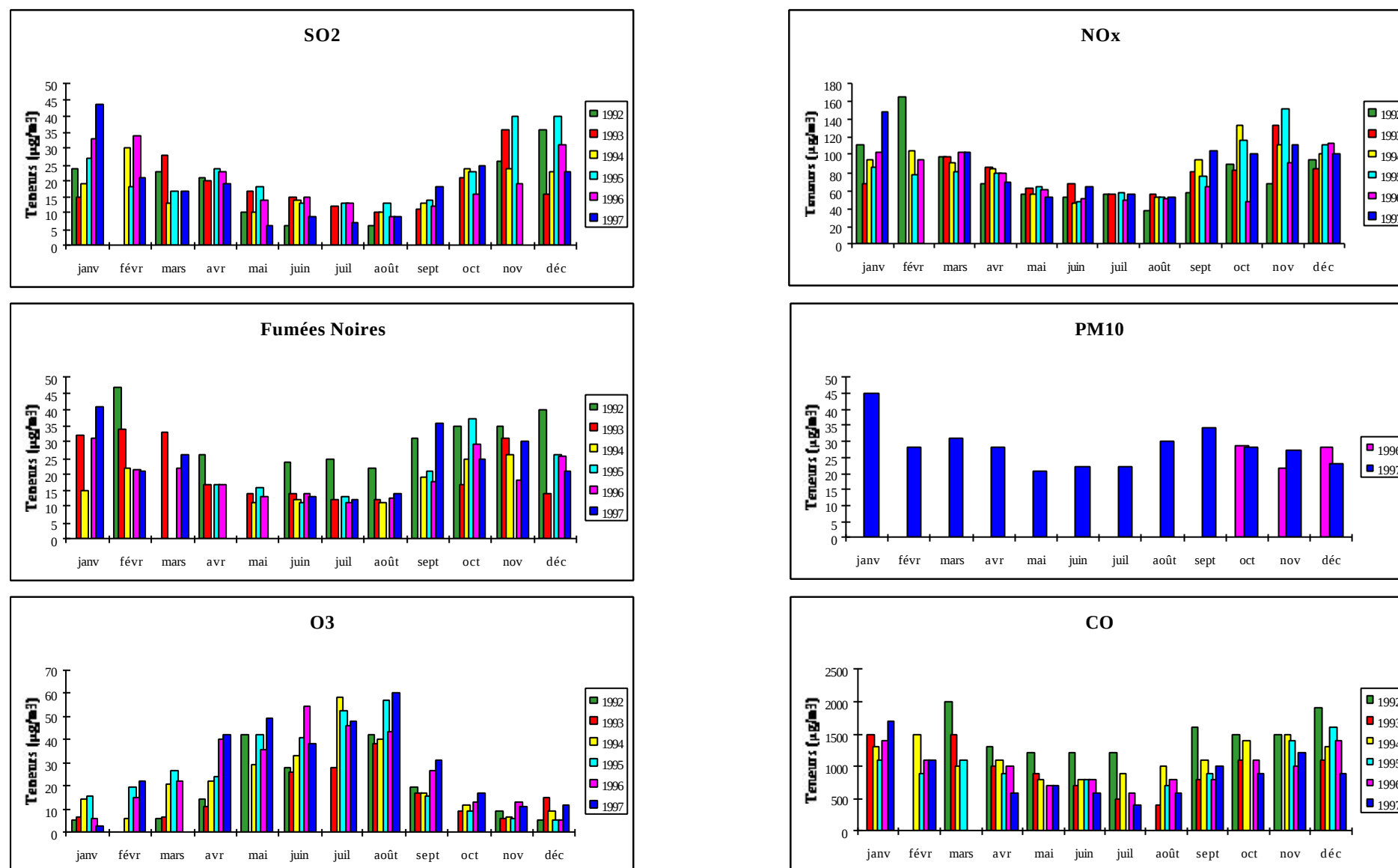


Fig. IV.2 : Moyennes mensuelles des teneurs en SO₂, NO_x, Fumées Noires, PM₁₀, O₃ et CO mesurées à Paris entre 1992 et 1997 (Airparif)

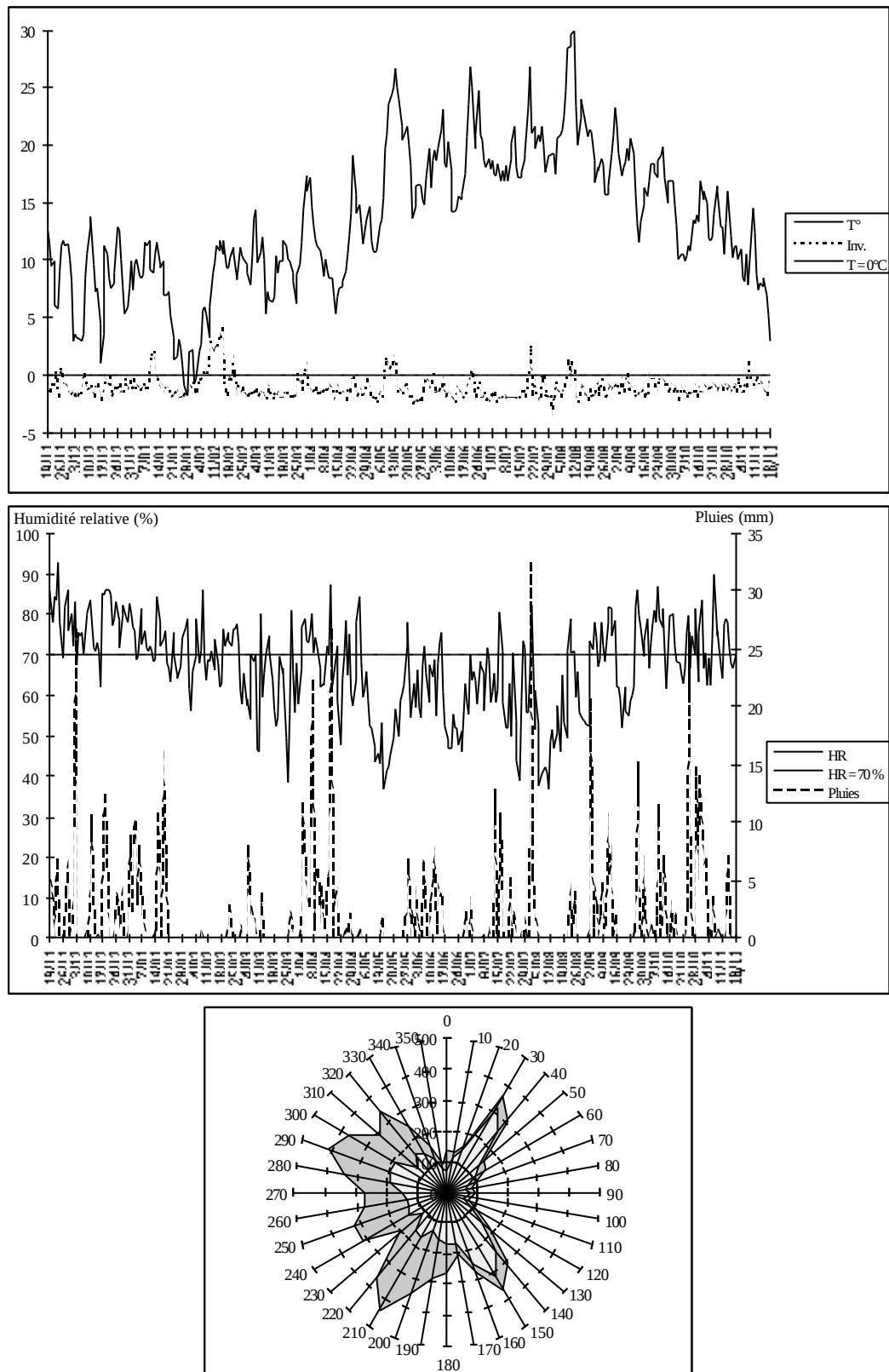


Fig. IV.3 : Moyennes quotidiennes de la température ($^\circ C$), de l'inversion de température ($^\circ C$) et de l'Humidité Relative (%), hauteur des pluies (mm) et fréquence de la direction du vent (gris clair = 4m/s) mesurées à la Tour Saint Jacques entre le 19/11/1997 et le 18/11/1998 (Météo-France)

Les températures varient fortement sur de brefs intervalles de temps. A ces variations se superpose l'évolution classique des températures (accroissement à partir du mois de mai). On observe quelques périodes de fortes inversions de température qui peuvent durer plusieurs jours, mais ces épisodes restent assez rares.

IV.2.4.2 Autres paramètres

- *Les pluies et l'humidité relative*

Les pluies se répartissent de façon hétérogène tout au long de l'année avec des mois très pluvieux, comme avril ou octobre, et des mois secs, comme février (Tab. IV.1 et Fig. IV.3). On observe à la fois des événements ponctuels intenses (comme le 3/12/97, le 7/04/98 ou le 1/08/98) ou bien des périodes de pluies plus faibles mais se poursuivant plusieurs jours (début janvier ou fin octobre). Ce sont ces derniers phénomènes qui sont les plus dommageables pour les verres exposés à la pluie.

On observe une variation annuelle de l'humidité relative (Tab. IV.1), cette humidité étant plus importante en hiver qu'en été. Cette représentation (moyenne quotidienne) masque les variations horaires qui peuvent être importantes, surtout en été (variation de plus de 40 % dans la même journée). Cette évolution annuelle, inversée par rapport à l'évolution de la température se traduit par une anti-corrélation de ces deux grandeurs ($r^2 = 0,30$).

- *Les vents*

Les vents viennent essentiellement de l'ouest et du sud-ouest (Fig. IV.3). De plus, les vents de fortes intensités proviennent également de l'ouest alors que les vents provenant du sud-est et du nord-est ont des vitesses assez faibles.

IV.2.5 Conditions météorologiques lors des prélèvements d'air

Les données de Météo-France concernant les deux périodes de prélèvements (du 18/11/97 au 3/12/97 et du 20/05/98 au 3/06/98) permettent d'évaluer les conditions météorologiques au cours de ces deux périodes (Fig. IV.4).

IV.2.5.1 La température

On observe plusieurs périodes d'inversion de température en novembre 97 (Fig. IV.4-a) : une très courte le 21/11 tôt dans la matinée, le 22/11 dans la nuit puis le 23 dans la journée, le 25/11 dans la matinée, dans la nuit du 25/11 au 26/11, dans la nuit du 26/11 au 27/11, et enfin dans la nuit du 27/11 au 28/11 (Cf. Fig. IV.4-a).

Sur la période de prélèvement de mai 98 (Fig. IV.4-b), on observe également quelques périodes d'inversion de température : le 20/05 tôt dans la matinée, un bref épisode le 21/05 dans la matinée, le 28/05 au soir puis pendant la nuit, dans la nuit du 29/05 au 30/05, dans la journée du 31/05, au cours de la matinée du 1/06, et enfin dans la nuit du 1/06 au 2/06.

Le phénomène d'inversion de température (lorsque la température au sol est plus fraîche que la température en altitude) se produit fréquemment pendant les nuits. Il peut influencer l'accumulation des polluants lorsque le phénomène perdure au cours de la journée.

Ceci est particulièrement le cas au mois de novembre dans la journée du 23/11, dans la matinée du 25/11 et du 26/11.

Les températures moyennes en novembre 97 et en mai 98 sont de 9,3°C et de 17,1°C respectivement ce qui est légèrement plus élevé que les moyennes habituelles sur ces périodes. L'amplitude thermique moyenne est de 2,6°C en novembre 97 et de 8,2°C en mai 98 (avec des écarts extrêmes de 12,7°C et de 17,7°C respectivement).

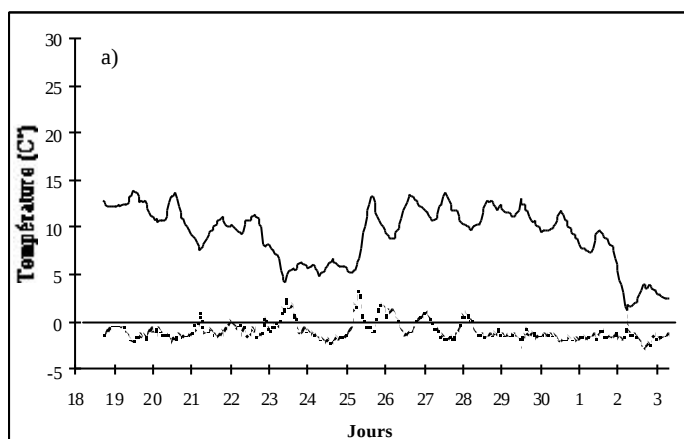
IV.2.5.2 Autres paramètres

- *Les pluies et l'humidité relative*

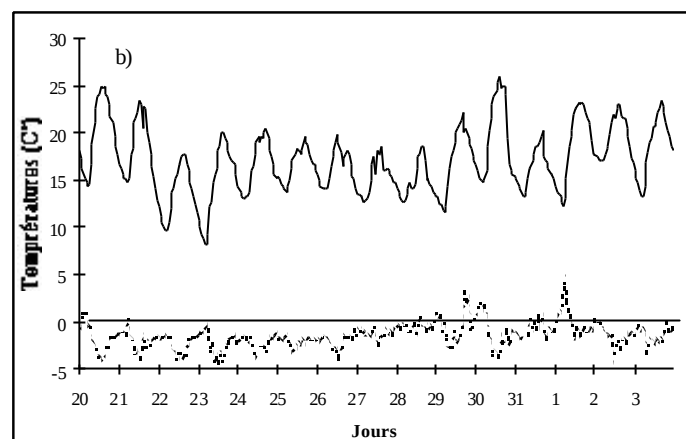
Il y a eu de nombreux événements pluvieux en novembre 97 et en mai 98 (Fig. IV.4-c et IV.4-d). Les pluies de novembre sont plus abondantes (68,4 mm/m²) que celles de mai (21,6 mm/m²).

L'humidité relative moyenne est de 80 % en novembre 97 et de 59,5 % en mai 98 (Fig. IV.4-c et IV.4-d). Elle varie entre 59 % et 95 % en novembre et entre 31 % et 88 % en mai. L'amplitude des variations est plus importante en mai qu'en novembre (en moyenne horaire : variation entre 85 % et 76 % en novembre et entre 76 % et 45 % en mai).

Novembre 1997

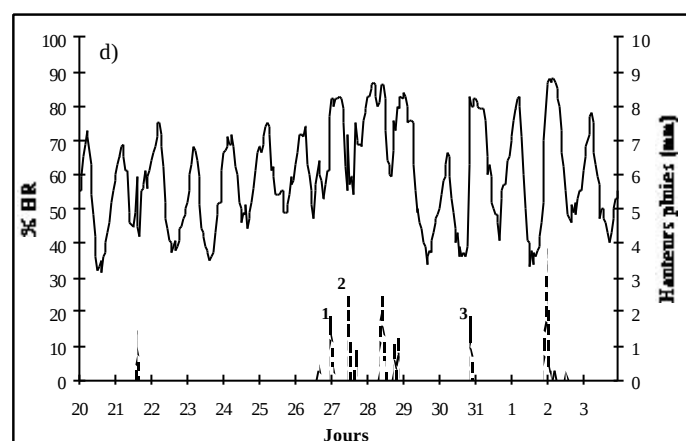
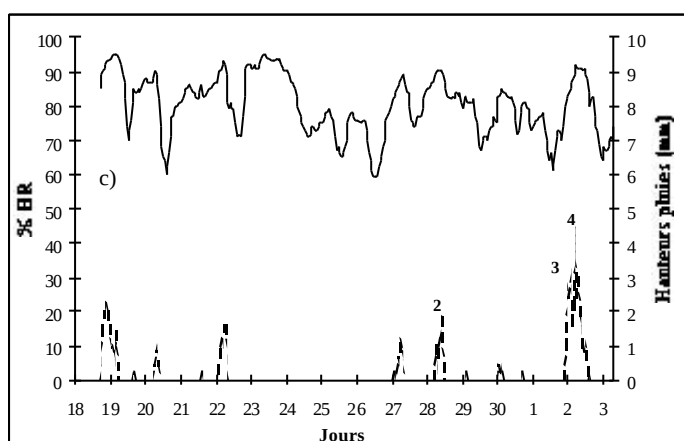


Mai 1998



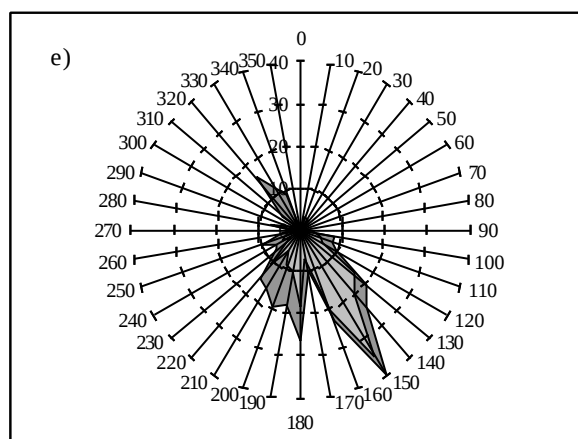
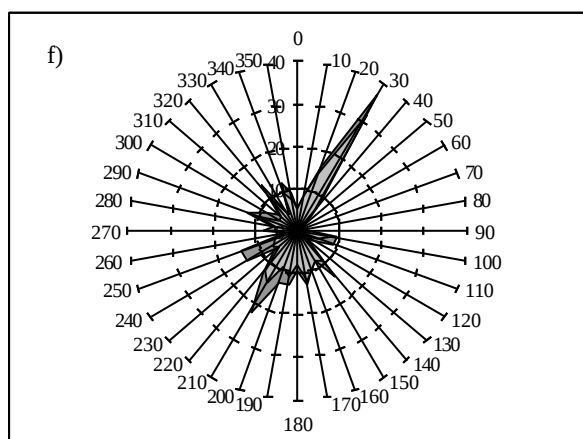
— Température

..... Inversion de la Température



— Humidité relative

---- Hauteur des pluies (mm)



■ Fréquence de la direction horaire du vent (> 4 m/s)

■ Fréquence de la direction horaire du vent (= 4 m/s)

Fig. IV.4 : Conditions météorologiques au cours des deux campagnes de prélèvements (novembre 97 : a), c) et e) et mai 98 b), d) et f))

- *Les vents*

Les deux roses des vents sont très dissemblables d'une période de prélèvement à l'autre. En novembre 97, les vents viennent principalement du sud et sud-est, alors qu'en mai 98, ils viennent principalement du nord-est et accessoirement du sud-ouest. Les vents sont en général assez faibles ($= 4 \text{ m/s}$) sauf lorsqu'ils viennent du sud-ouest ce qui coïncide avec le comportement annuel.

IV.3 ETUDE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE GLOBALE DE L'AÉROSOL PARISIEN

Au cours de l'étude de la composante particulaire de l'aérosol parisien, nous allons nous intéresser plus précisément aux éléments chimiques contenus dans les altérations observées sur les verres anciens (Cf. chap. III) et les verres modèles (Cf. chap. V, VI et VII).

Ces éléments sont le soufre et le carbone-suie, mais également les constituants de la matrice gypseuse : le calcium, et les particules insolubles (constituées de particules terrigènes, de particules métalliques... Cf. chap. III). Il est nécessaire également de connaître les sources des cations lixiviables des verres modèles : le sodium, le potassium et le calcium.

C'est pourquoi nous allons dans un premier temps regarder la composition globale de l'aérosol parisien. Puis nous allons nous intéresser aux origines de ces différents constituants.

IV.3.1 Composition globale

L'étude de la composition chimique globale des filtres est faite par SFX pour 16 éléments : Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn et Pb, et par æthalométrie pour le carbone-suie.

Les concentrations moyennes (moyennes géométriques) ont été calculées sur l'ensemble des échantillons lorsque les teneurs dépassent le seuil de détection. Un certain nombre d'éléments présentent des valeurs inférieures au seuil de détection (Ti, Cr, Mn, Cu, Zn et Pb) (Cf. Annexe Tab. IV.3 à IV.6). Les figures IV.5 et IV.6 présentent les moyennes avec les valeurs minima et maxima. Il est à noter que les valeurs minima représentées pour les éléments, dont certaines teneurs sont inférieures au seuil de détection, sont supérieures aux valeurs minima réelles puisque l'on a utilisé la valeur seuil dans les calculs. L'écart important entre les deux extrêmes donne une indication de la variabilité des teneurs pour un élément donné.

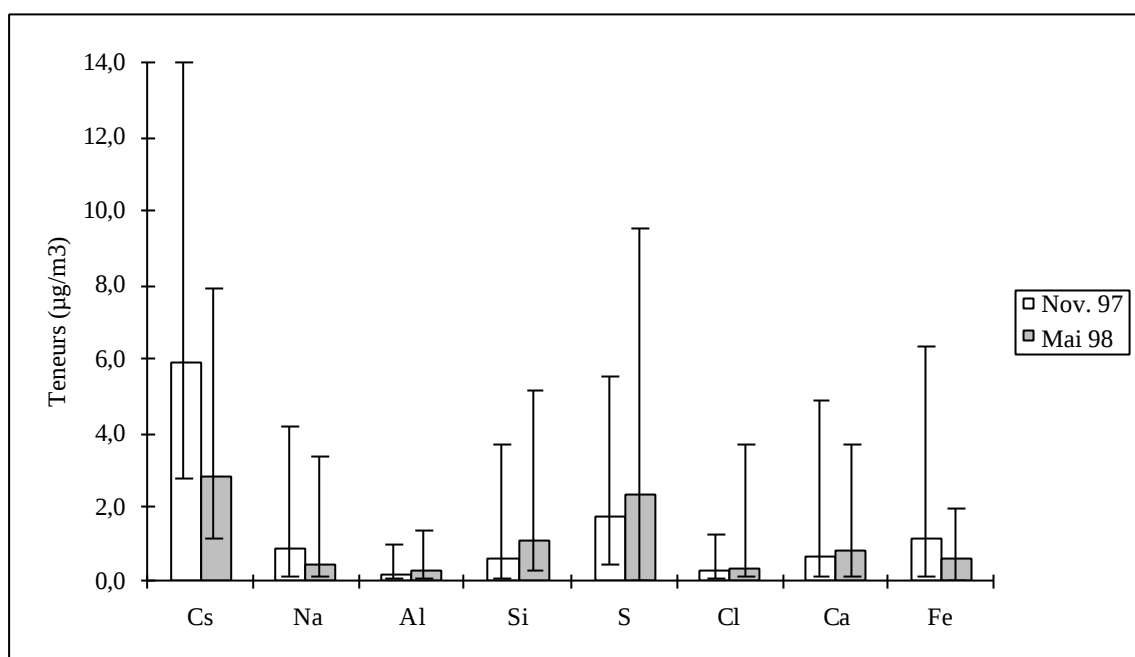


Fig. IV.5 : Moyennes, valeurs maxima et minima des teneurs en Carbone-suie (Cs), Na, Al, Si, S, Cl, Ca et Fe mesurées au cours des deux campagnes de prélèvements (éléments majeurs et mineurs) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (analyses par SFX)

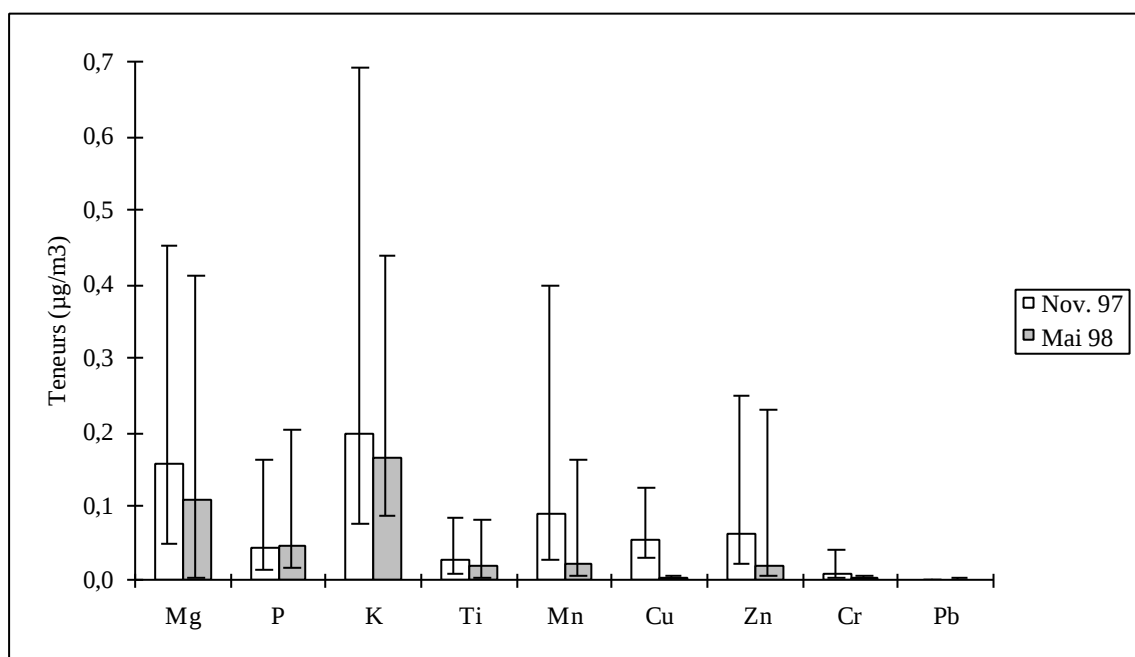


Fig. IV.6 : Moyennes, valeurs maxima et minima des teneurs en Mg, P, K, Ti, Mn, Cu, Zn, Cr et Pb mesurées au cours des deux campagnes de prélèvements (éléments traces) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (analyses par SFX)

Les éléments majeurs de l'aérosol parisien sont tout d'abord Carbone-suie (Cs), S, ainsi que Fe en novembre 97 et Si en mai 98 (teneurs moyennes $> 1\mu\text{g}/\text{m}^3$). Les éléments mineurs sont Na, Al, Si en novembre, Cl, Ca et Fe en mai. Les éléments en traces sont Mg, P, K, Ti, Cr, Mn, Cu, Zn et Pb.

Le carbone-suie et le soufre sont toujours les éléments les plus abondants. Après, l'ordre varie entre le fer, le sodium, le calcium et le silicium entre novembre (Fe>Na>Ca>Si) et mai (Si>Ca>Fe>Na). Ces éléments n'ayant pas tous la même origine (Cf. IV.3.2), ces variations reflètent des modifications dans la nature des apports d'aérosols à Paris.

Les éléments ne présentent pas le même comportement entre les deux saisons de prélèvements. Certains ont des teneurs nettement plus importantes en novembre (Cs, Na et Fe sont environ deux fois plus concentrés en novembre qu'en mai, Zn et Cr 3 fois, Mn 4 fois et Cu 23 fois). On n'observe pas d'augmentation aussi marquée pour le mois de mai, même si Al, Si, S, Cl et Ca sont légèrement plus concentrés en mai par rapport aux teneurs de novembre.

Si l'on compare les valeurs obtenues avec celles d'autres sites urbains (Cf. Annexe Tab. IV.10), on observe que le carbone-suie et le soufre sont souvent les deux espèces majoritaires.

Les teneurs en Cs à Paris sont assez élevées et du même ordre de grandeur que celles que l'on trouve dans d'autres villes (Tours, France (Derbez 1999), Oporto, Portugal (Pio *et al.* 1998), Teplice, République Tchèque (Pinto *et al.* 1998), Détroit, USA (Cadle et Dash 1989)... Il est à noter que les teneurs n'ont pas beaucoup varié depuis l'étude de Brémond (Brémond *et al.* 1989), elles sont légèrement inférieures à celles obtenues au début des années 80 dans d'autres grandes villes (Athènes, Grèce (Valaoras *et al.* 1988), Atlanta, USA (Marshall *et al.* 1986), Los Angeles, USA (Appel *et al.* 1984), Sapporo, Japon (Ohta et Okita 1984)). Les fortes teneurs de l'étude de Delumyea en 1985 correspondent à des mesures effectuées en hiver sur une seule semaine et représentent ainsi un maximum.

Les valeurs en soufre sont plutôt faibles par rapport aux valeurs mesurées récemment dans d'autres sites pollués (Teplice, République Tchèque (Pinto *et al.* 1998), Jérusalem, Israël (Luria *et al.* 1996), Milan, Italie (Prodi *et al.* 1992)...

Lorsque l'on compare l'ordre de grandeur des teneurs des autres éléments par rapport aux valeurs trouvées dans les autres villes, on constate que le silicium, le calcium et le fer sont souvent des éléments mineurs importants et, dans notre étude, que les valeurs parisiennes sont dans la moyenne. Le sodium et le chlore sont fortement représentés dans des villes sous influence maritime (Tours, France (Derbez 1999), Gand, Belgique (Van Borm *et al.* 1989), Karachi, Pakistan (Parekh *et al.* 1987)).

En ce qui concerne les autres éléments, les teneurs en Al sont assez faibles, les teneurs en Mg, K, P, Ti, Cr, Mn, Cu et Zn sont du même ordre de grandeur que sur les autres sites, les teneurs en Pb sont nettement plus faibles, ce qui témoigne d'une très faible pollution plombée.

Si l'on compare cette étude avec celle de Koutrakis menée également à Paris en avril 1983 (Koutrakis 1984), on constate que les valeurs mesurées dans notre étude menée en mai 1998 sont

très semblables. Les teneurs en Si et Mn sont enrichies dans notre étude, les teneurs en Ti, Cu, Zn et Pb sont appauvries et les valeurs en Na, Al, P, S, Ca et Fe sont voisines.

De ce qui précède on peut dire que, dans l'ensemble, l'aérosol de Paris a une composition assez semblable à celle observée dans d'autres grandes agglomérations, avec pourtant de plus faibles teneurs en soufre et en plomb. Ces teneurs semblent avoir assez peu varié depuis une quinzaine d'années si ce n'est la très forte diminution des teneurs en plomb.

IV.3.2 Facteurs d'enrichissement et contributions

IV.3.2.1 Définitions

L'aérosol urbain peuvent avoir classiquement trois sources possibles : la source terrigène, la source marine et la source « autre » ou « en excès » (Marchal 1983). Cette dernière regroupe à la fois les sources biogéniques et les sources anthropiques. La majeure partie de cet aérosol est pourtant d'origine locale sauf dans le cas de villes soumises à une forte influence maritime ou à de forts apports de particules minérales (déserts...). Ainsi, à Paris, la source dite « terrigène » correspond plutôt à une source « minérale » regroupant l'ensemble des composés minéraux dont l'origine réelle n'est pas forcément l'érosion des sols mais qui peut être due à des émissions liées à l'activité humaine (cimenteries, chantiers de construction...). On considérera ainsi la part « terrigène/anthropique », la part « marine » et la part « en excès » de l'aérosol.

La concentration en un élément peut ainsi se représenter comme la somme de trois concentrations correspondant aux trois contributions possibles.

$$[X]_{\text{aérosol}} = [X]_{\text{terrigène/anthropique}} + [X]_{\text{marine}} + [X]_{\text{excès}}$$

Selon l'élément X considéré, les proportions des différentes contributions peuvent être très variables, certaines d'entre elles pouvant être nulles.

Pour les calculs, on considère deux sources majeures : la source terrigène/anthropique et la source marine. On choisit un élément de référence pour chacune des deux sources, cet élément doit avoir cette source comme source majeure (il peut avoir d'autres sources mineures), il doit être peu réactif dans l'atmosphère et être facilement analysable. On choisit ainsi l'aluminium pour représenter la fraction terrigène/anthropique et le sodium pour la fraction marine.

On suppose que tout l'aluminium collecté et mesuré dans l'aérosol provient d'une source terrigène/anthropique, la part terrigène/anthropique pour un élément donné est donc égale à :

$$[X]_{\text{terrigène/anthropique}} = [Al]_{\text{aérosol}} \cdot \left[\frac{X}{Al} \right]_{\text{réf.terrigène/anthropique}}$$

Pour estimer la part marine d'un élément X, il est nécessaire de retrancher aux teneurs en sodium la part minérale du sodium avant de l'utiliser comme référence. D'où :

$$\begin{aligned}
 [Na]_{marine} &= [Na]_{aérosol} - [Na]_{terrigène/anthropique} \\
 [Na]_{marine} &= [Na]_{aérosol} - [Al]_{aérosol} \cdot \left[\frac{Na}{Al} \right]_{réf.terrigène/anthropique} \\
 \text{et } [X]_{marine} &= [Na]_{marine} \cdot \left[\frac{X}{Na} \right]_{ref.marine}
 \end{aligned}$$

Le calcul de la part « en excès » s'obtient alors par :

$$[X]_{excès} = [X]_{aérosol} - [X]_{terrigène/anthropique} - [X]_{marine}$$

Il est alors possible de calculer ce que l'on appelle les *facteurs d'enrichissement* par rapport à une source. Ces facteurs permettent de comparer l'abondance relative d'un élément dans l'aérosol par rapport à ses teneurs dans la source de référence.

$$\begin{aligned}
 F.E._{terrigène/anthropique} &= \frac{\left[\frac{X}{Al} \right]_{aérosol}}{\left[\frac{X}{Al} \right]_{réf.terrigène/anthropique}} \\
 \text{et } F.E._{marine} &= \frac{\left[\frac{X}{Na} \right]_{aérosol}}{\left[\frac{X}{Na} \right]_{ref.marine}}
 \end{aligned}$$

IV.3.2.2 Facteurs d'enrichissement

Le facteur d'enrichissement est calculé à partir d'un milieu de référence. On utilise deux modèles, le modèle de la croûte terrestre de Mason comme référence pour la source terrigène/anthropique (Mason 1966) et le modèle d'eau de mer de Brewer pour la source marine (Brewer 1975) (Cf. Annexe Tab. IV.8).

Le calcul de ces facteurs d'enrichissement permet de déterminer si un élément est enrichi par rapport au modèle. Si la valeur du facteur d'enrichissement par rapport à une référence est supérieure à 1, on peut dire que l'élément est enrichi par rapport à cette référence, si le rapport est inférieur à 1, on peut dire qu'il est appauvri.

D'une façon plus générale (Koutrakis 1984) :

- Si $F.E. < 1$: l'élément est appauvri par rapport à la référence
- Si $1 < F.E. < 10$: l'élément est faiblement enrichi.

- Si $10 < F.E. < 1000$: l'élément est enrichi.
- Si $1000 < F.E.$: l'élément est très enrichi.

Les rapports sont calculés pour chaque analyse lorsque la teneur en l'élément considéré dépasse la valeur seuil. Le F.E. total est obtenu par la moyenne géométrique de l'ensemble des rapports. Les résultats sont représentés sur la Fig. IV.7 (les valeurs sont données en Annexe Tab. IV.9).

On peut ainsi répartir les éléments en fonction de leur origine. Si l'on compare les quatre schémas on observe que :

- Si, Al et Ti ont une origine essentiellement terrigène/anthropique liée au modèle utilisé.
- Na a une origine fortement marine si l'on considère que l'ensemble du sodium non terrigène est bien d'origine exclusivement marine.
- Cl est appauvri par rapport à la source marine (NaCl). Ceci s'explique par sa très forte réactivité avec les gaz acides de l'atmosphère (H_2SO_4 , HNO_3 ...) ce qui entraîne l'évaporation de HCl.
- Mg semble avoir une origine multiple, avec une importante part marine mais également une part liée à l'origine terrigène/anthropique.
- Ca semble avoir une origine multiple, principalement «en excès», mais avec une importante portion terrigène/anthropique.
- K a une part terrigène/anthropique non négligeable, ainsi qu'une part marine et une part «en excès».
- Les autres éléments : Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Pb et S ont une origine essentiellement «en excès».

Il est à noter que l'utilisation des facteurs d'enrichissement est un outil très répandu. Ils permettent d'obtenir une vision globale des différentes origines des éléments contenus dans l'aérosol urbain (Rahn 1976, Harrison et Williams 1982, Marshall *et al.* 1986, Van Borm *et al.* 1989, Rojas *et al.* 1990, Molnàr *et al.* 1993, Adams 1994, Lee *et al.* 1994, Bannery 1997, Derbez 1999).

Il faut tout de même garder à l'esprit que cette classification dépend très fortement des modèles utilisés. Cette approche permet de se faire une idée de l'origine de l'aérosol mais reste préliminaire. Il est nécessaire d'étudier plus précisément la variation dans le temps des teneurs en éléments ainsi que les corrélations qui peuvent exister entre plusieurs éléments.

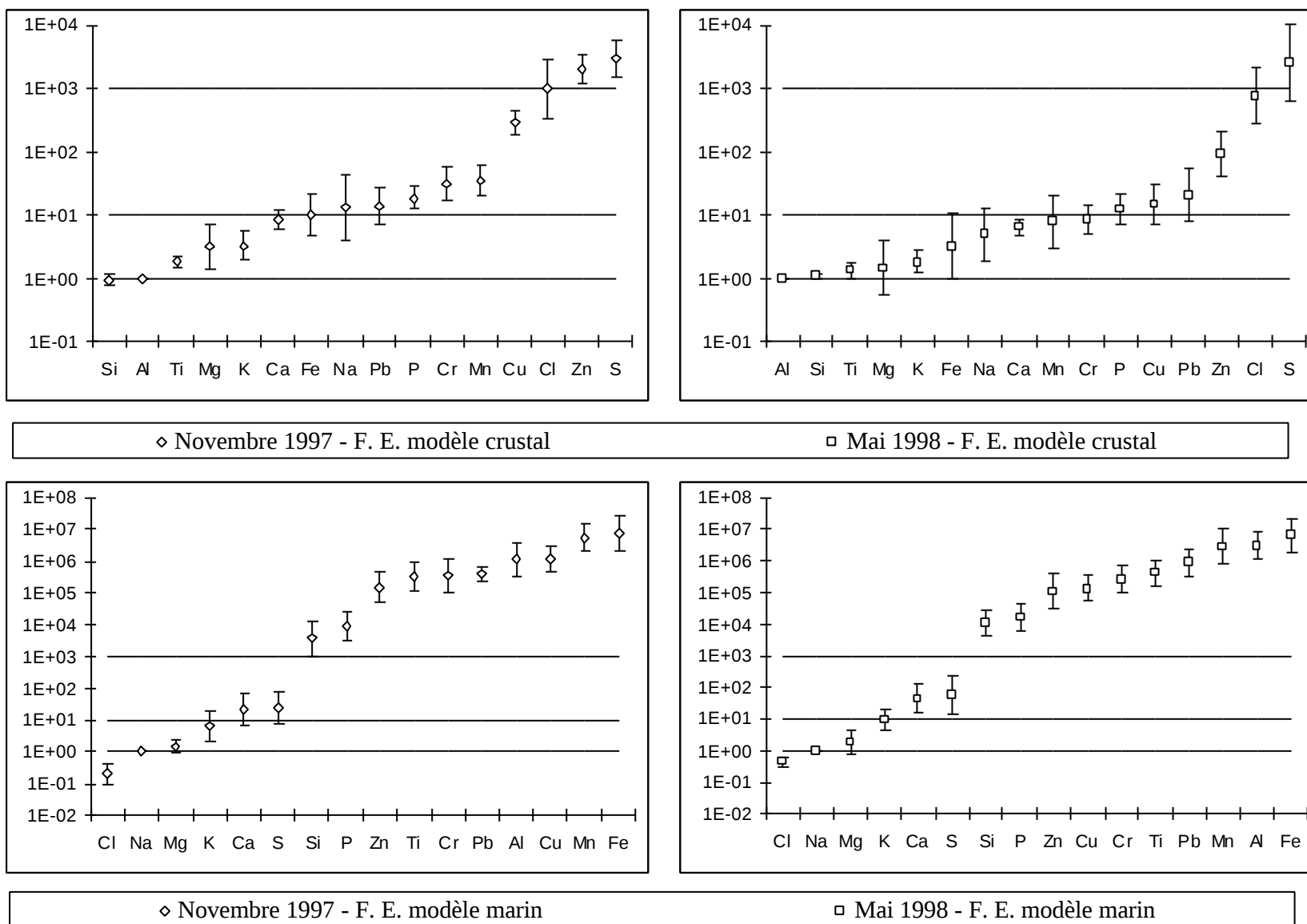


Fig. IV.7 : Facteurs d'Enrichissement des différents éléments étudiés

IV.3.3 Les variations quotidiennes des teneurs en éléments sur les deux périodes de prélèvements (nov. 97 et mai 98)

Les paragraphes précédents considèrent les teneurs moyennes en éléments. Nous allons nous intéresser maintenant de plus près à l'évolution des teneurs pour chacune des filtrations d'air. Le soufre et le carbone-suie seront traités ultérieurement.

Les Fig. IV.8-a à IV.8-l montrent les variations des éléments. La Fig. IV.9 montre le comportement de certains éléments en fonction de l'origine des vents.

IV.3.3.1 L'aluminium, le silicium et le calcium

Les Fig. IV.8-a et IV.8-g montrent les variations de *l'aluminium*, du *silicium* et du *calcium* en novembre 97 et en mai 98 respectivement. Les corrélations des variations entre ces éléments sont excellentes ($r^2(\text{Al} = f(\text{Si})) = 0,93$ pour novembre et 0,99 pour mai, $r^2(\text{Al} = f(\text{Ca})) = 0,85$ et 0,91, pour novembre et mai respectivement).

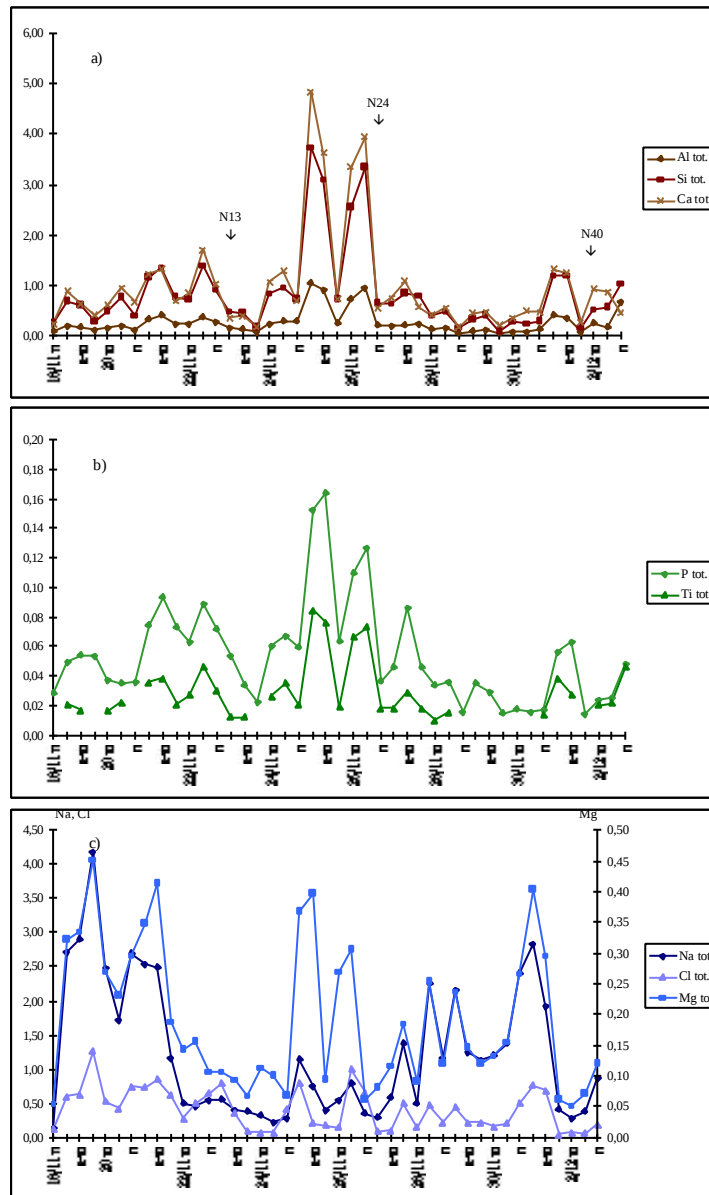
Il apparaît clairement que *l'aluminium* et le *silicium* ont la même origine terrigène. Le *calcium* et l'aluminium ont également des comportements très semblables. Ceci peut être dû à une origine commune et dans ce cas la part importante du calcium d'origine «en excès » est due à une sous-estimation par le modèle utilisé (modèle de Mason) des teneurs moyennes en calcium provenant de la même source terrigène/anthropique que l'aluminium et le silicium, ou bien cela peut être dû à une similitude de comportement dans l'atmosphère urbaine, le calcium ayant, dans ce cas, une origine différente de celle de l'aluminium et du silicium, cette source étant toujours terrigène/anthropique.

Le calcium a souvent une part importante dans les milieux urbains dont l'origine est différente des apports aluminium/silicium du fait de la présence de chantiers de construction ou de démolition de bâtiments en béton et de l'érosion de ces bâtiments, et cela a d'ailleurs déjà été supposé à Paris par Koutrakis 1984.

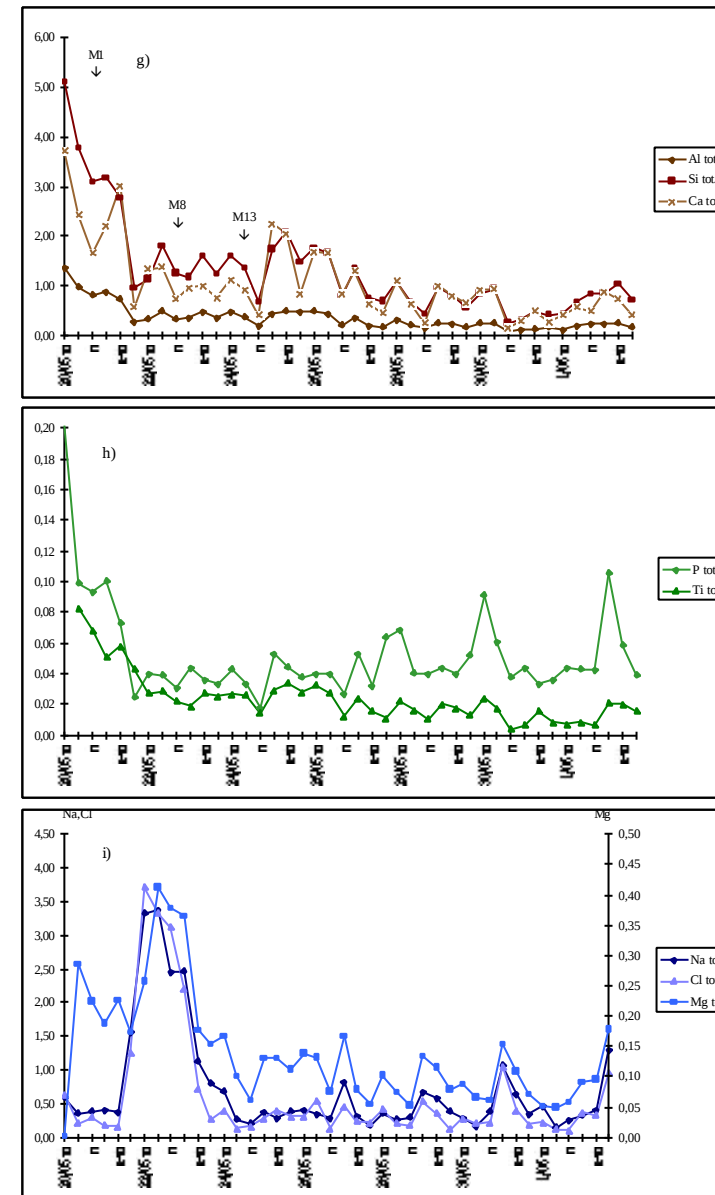
Si l'on considère l'évolution des teneurs en fonction de la direction des vents, on constate une forte disparité dans la provenance des apports en aluminium entre les mois de novembre et de mai. En novembre, l'apport en aluminium se fait par le sud-est (dir. : 140°-150°) alors qu'en mai, l'apport s'effectue globalement par le nord (320°-30°).

Les apports en calcium ont la même origine en novembre que ceux en aluminium. Les différentes sources se confondent. En mai, on observe également des apports supplémentaires en calcium provenant de l'ouest. On observe donc au moins deux sources différentes de calcium en mai, les deux sources terrigènes/anthropiques ne se situant pas au même endroit.

Novembre 1997



Mai 1998



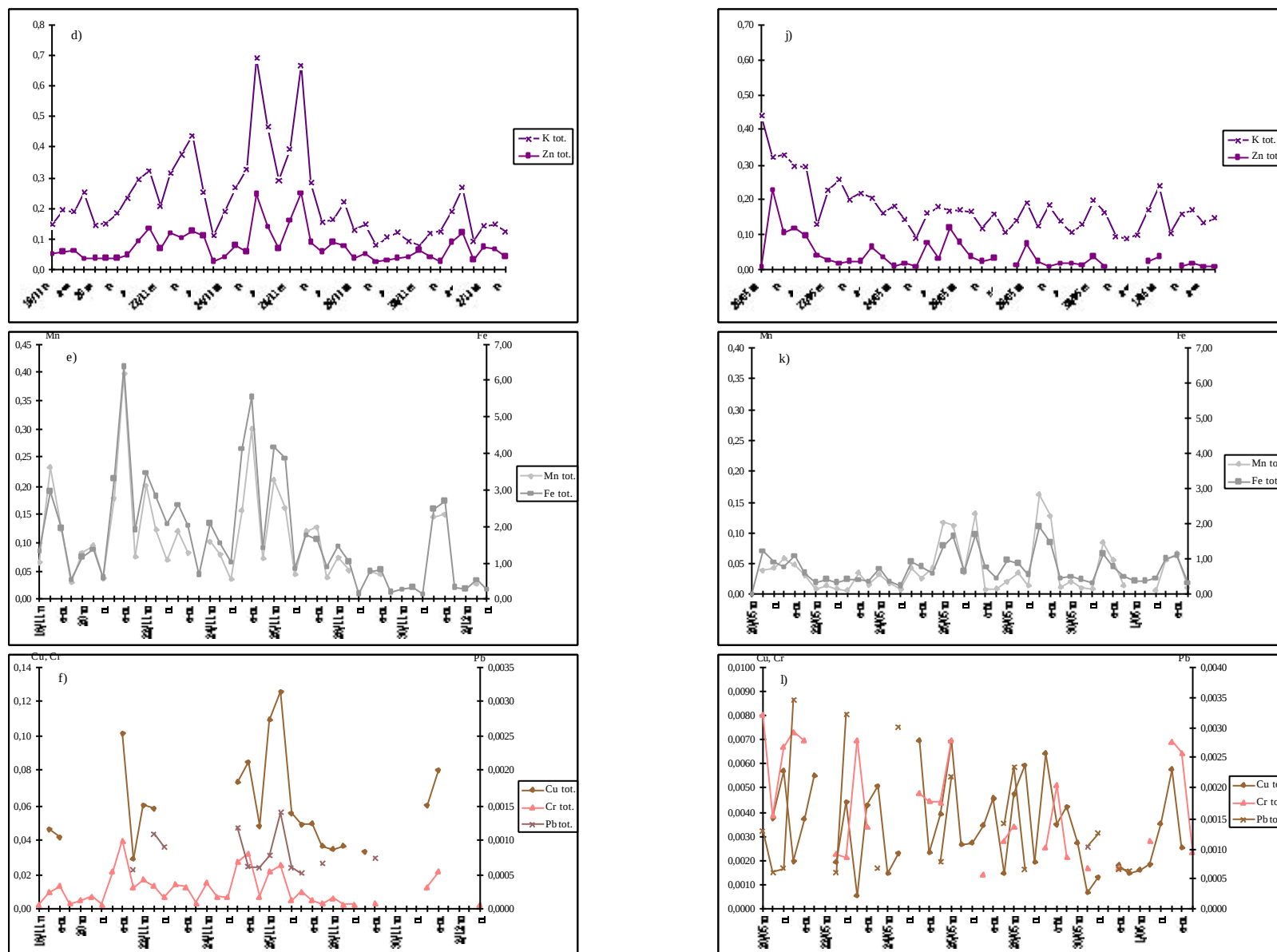


Fig. IV.8 : Variations de teneurs des différents éléments étudiés ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) au cours des deux périodes de prélèvements (novembre 97 et mai 98)
(m : matin, a-m : après-midi, n : nuit)

Novembre 1997

Mai 1998

Novembre 1997

Mai 1998

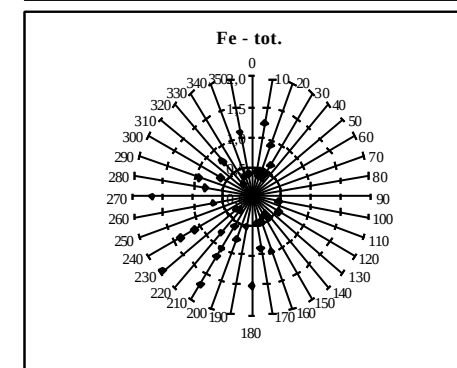
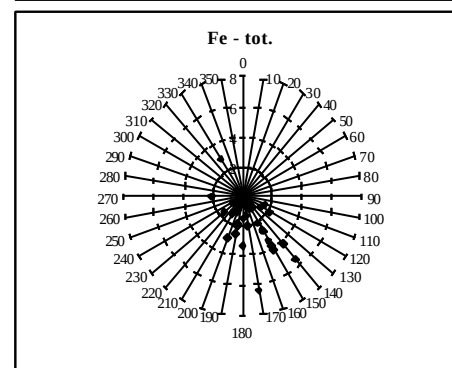
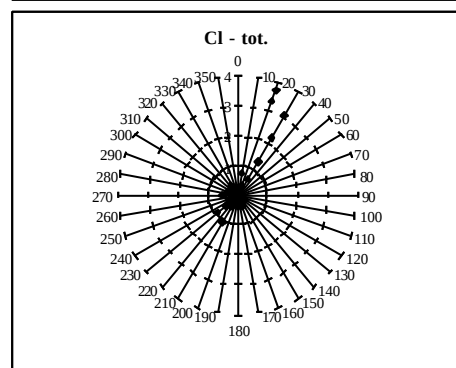
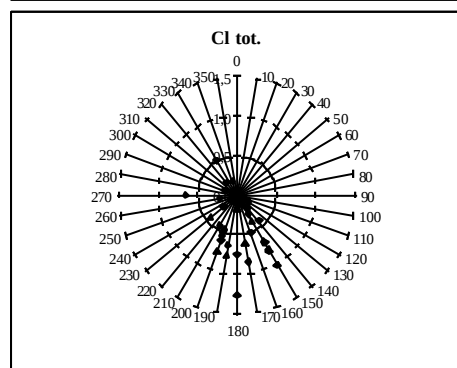
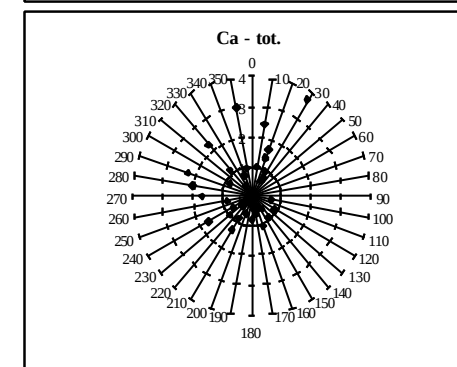
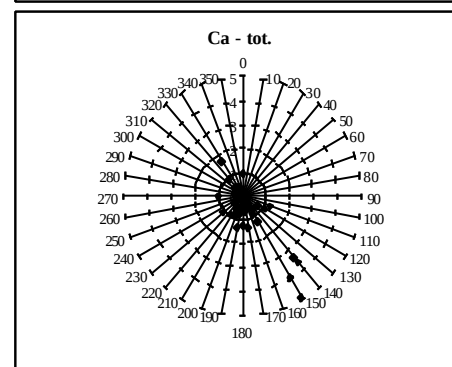
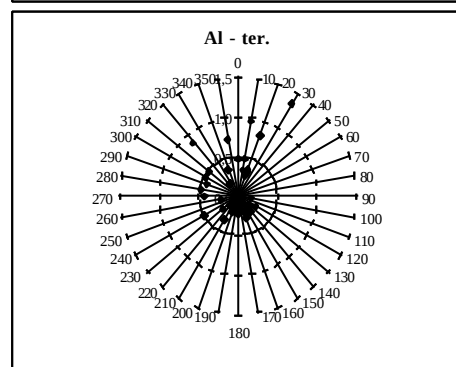
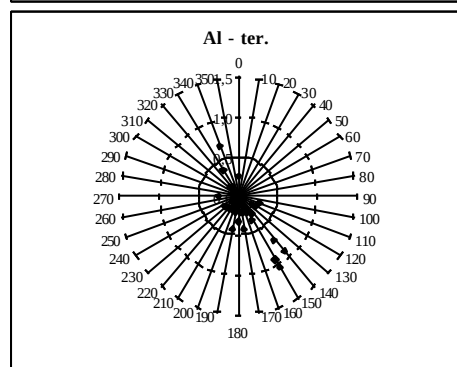
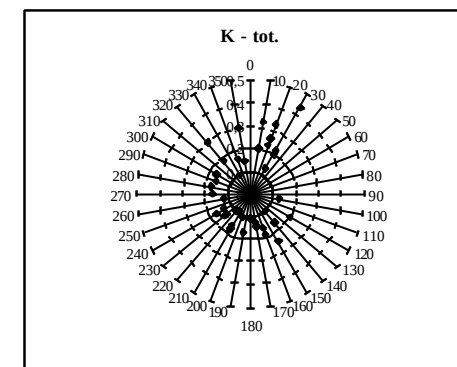
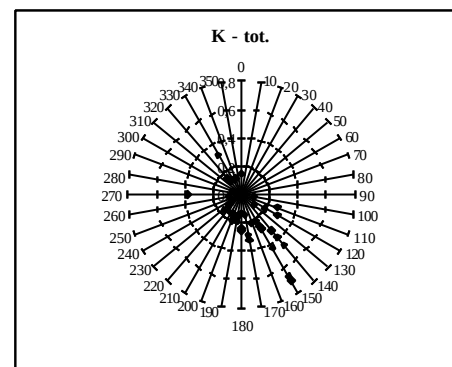
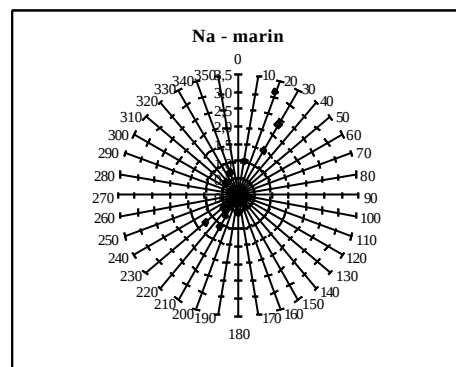
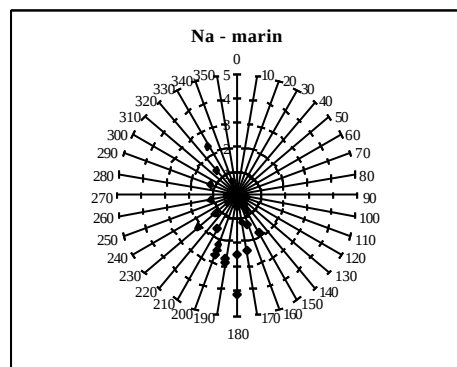


Fig. IV.9 : Teneurs en Na, Al, Cl, K, Ca et Fe ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en fonction de la direction des vents mesurées lors des filtrations d'air réalisées en novembre 1997 et en mai 1998

IV.3.3.2 Le titane et le phosphore

Les Fig. IV.8-b et IV.8-h montrent les variations du *titane* et du *phosphore* en novembre 97 et en mai 98 respectivement. Le titane et l'aluminium sont corrélés ($r^2(\text{Al} = f(\text{Ti})) = 0,93$ pour novembre et 0,82 pour mai). Le phosphore est un peu corrélé à l'aluminium également ($r^2(\text{Al} = f(\text{P})) = 0,76$ et 0,70, pour novembre et mai respectivement).

Le titane a ainsi la même source terrigène/anthropique que l'aluminium et le silicium.

Les conclusions sur le comportement du phosphore sont semblables à celles sur le calcium. Une de ses sources principales vient de l'utilisation d'engrais, il peut donc s'associer avec des particules d'origine crustale (Ganor *et al.* 1998). Il peut provenir également de son utilisation comme additif dans l'huile de moteur (Harrison *et al.* 1997). Il peut aussi être d'origine biologique.

IV.3.3.3 Le sodium, le chlore et le magnésium

Les Fig. IV.8-c et IV.8-i montrent les variations du *sodium*, du *chlore* et du *magnésium* en novembre 97 et en mai 98 respectivement. D'une façon générale, le magnésium n'est pas bien corrélé au sodium ($r^2(\text{Na} = f(\text{Mg})) = 0,67$ en novembre et 0,61 en mai). Le chlore a un comportement très différent entre les périodes de novembre et de mai. En novembre, on observe trois pics très importants de chlore qui ne sont pas du tout corrélés au sodium. En revanche, en mai, la corrélation entre le chlore et le sodium est excellente ($r^2(\text{Na} = f(\text{Cl})) = 0,95$).

L'origine du sodium est en général essentiellement marine. Le comportement du chlore est contrasté. Il est clair qu'en mai son origine est marine. Par contre, en novembre, on observe des situations où les teneurs en chlore sont supérieures aux teneurs en sodium (Cf. Fig. IV.10). Ces périodes sont corrélées à de fortes teneurs de potassium en excès ($r^2(\text{Cl/Na} = f(\text{K-excès})) = 0,61$). Ce chlore et ce potassium ont la même source. Or, il est connu que les centrales d'incinération d'ordures ménagères émettent du chlore et du potassium (Koutrakis 1984, Marshall *et al.* 1986, Lightowlers et Cape 1988, Mamane 1988, Lee *et al.* 1994, Airparif 1995b).

Le *magnésium* semble posséder deux sources distinctes, l'une marine et l'autre terrigène/anthropique. Cela se voit très nettement sur les courbes où l'on observe des maxima à la fois pour les pics de sodium et pour les pics d'aluminium (Foner et Ganor 1992).

Selon la période de prélèvement considérée, les fortes teneurs en sodium ont des origines différentes. En novembre, l'apport en sodium se fait préférentiellement par le sud-sud-ouest (direction du vent entre 180° et 230°), alors qu'en mai, l'apport se fait à la fois par le sud-ouest (dir. : 210°-220°) et par le nord-est (dir. : 10°-30°). Ceci paraît surprenant. Il faut considérer qu'il existe à la fois un apport océanique et un apport par la mer du Nord, ou bien que la direction du vent à la Tour Saint Jacques (vent local) ne correspond pas à la trajectoire réelle de la masse d'air, et dans ce

cas une étude plus poussée des rétrotrajectoires des masses d'air est nécessaire. La vitesse du vent n'a pas d'incidence sur les variations des concentrations en sodium.

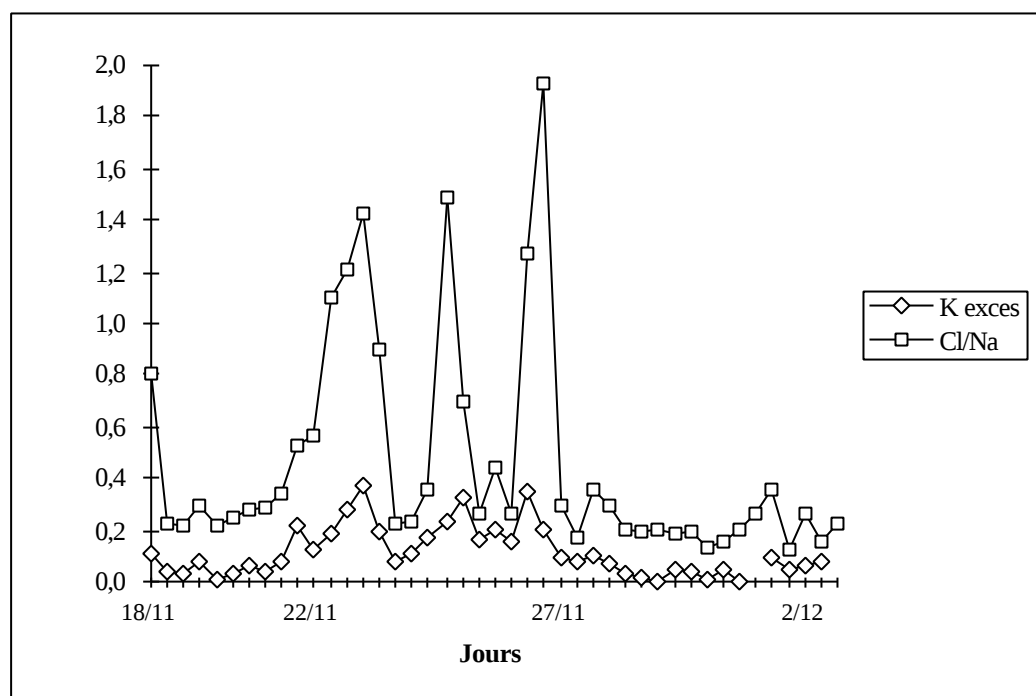


Fig. IV.10 : Variations du rapport Cl/Na et des teneurs « en excès » du potassium ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) des mesures effectuées en novembre 1997

La direction des apports en chlore est légèrement différente de celle des apports en sodium au mois de novembre. Lorsque les teneurs en chlore sont plus importantes que les teneurs en sodium, on observe que les apports s'effectuent par le sud-est (dir. 150° - 170°), l'est (dir. 270°) ou bien le nord (dir. 340°), directions de trois centrales d'incinération d'ordures ménagères (centrales d'Ivry, d'Issy-les-Moulineaux et de Saint-Ouen). Sinon, l'origine du chlore est la même que celle du sodium. Les événements, où l'on observe des teneurs en chlore supérieures aux teneurs en sodium, se produisent pour des vents locaux faibles (8,7 m/s en moyenne contre 13,8 m/s pour l'ensemble des données). Ce qui confirme le fait que la source est bien locale.

IV.3.3.4 Le potassium et le zinc

Les Fig. IV.8-d et IV.8-j montrent les variations du *zinc* et du *potassium* en novembre 97 et en mai 98 respectivement.

La corrélation entre le potassium et l'aluminium est bien meilleure en mai qu'en novembre ($r^2(\text{Al} = f(\text{K})) = 0,62$ pour novembre et 0,86 pour mai). Le cas du potassium reste difficile à trancher du fait d'une forte similitude de comportement avec l'aluminium en mai mais pas en novembre. Son comportement est à rapprocher en partie de celui du chlore en novembre (Cf. Fig. IV.10) et il

provient dans ce cas des émissions de centrales d'incinération d'ordures ménagères (Koutrakis 1984).

Le zinc n'est pas corrélé avec le fer. On observe une légère corrélation avec l'aluminium ($r^2(\text{Al} = f(\text{Zn})) = 0,64$ et $0,61$, pour novembre et mai respectivement) qui traduit plutôt une similitude de comportement du fait des conditions météorologiques qu'une origine commune. L'origine du zinc est plus difficile à cerner. Il est clair qu'il provient d'une source anthropique. On remarque qu'il est corrélé avec le potassium en excès ($r^2(\text{K-excès} = f(\text{Zn-excès})) = 0,61$), il provient donc en partie de l'incinération des ordures ménagères (Koutrakis 1984, Mamane 1988, Lee *et al.* 1994, Harrison *et al.* 1997). Il peut provenir également de l'abrasion des pneus (Harrison et Williams 1982, Foner et Ganor 1992).

Les apports en potassium s'effectuent en novembre par le sud-est (110° - 170°). Ces apports regroupent les apports d'origines terrigène/anthropique (dir. 140° - 150°) et anthropique. En ce qui concerne la direction des apports pour le mois de mai, on observe d'une part une source confondue avec la source terrigène (du nord) et des apports moyens sans direction précise.

L'étude de la corrélation entre les teneurs observées et la vitesse du vent indique qu'en novembre il y a une légère tendance à l'enrichissement des teneurs pour des vitesses de vent faibles ce qui correspond généralement à une source locale (Fig. IV.11). En mai, on n'observe aucune tendance particulière.

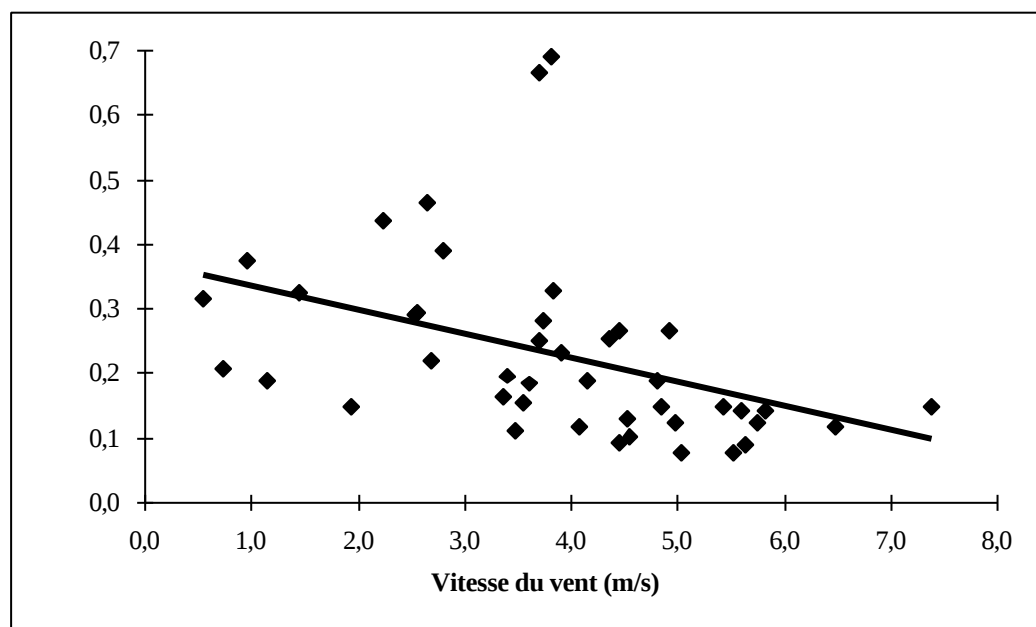


Fig. IV.11 : Teneurs en Potassium ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de la série de novembre 1997 en fonction de la vitesse du vent (m/s)

IV.3.3.5 Le fer et le manganèse

Les Fig. IV.8-e et IV.8-k montrent les variations du *fer* et du *manganèse* en novembre 97 et en mai 98 respectivement. Le fer et le manganèse sont très bien corrélés ($r^2(\text{Fe} = f(\text{Mn})) = 0,89$ en novembre et 0,84 en mai).

Le fer et le manganèse ont la même origine (ou bien ils se comportent de la même façon) qui correspond à des effluents métallurgiques (sources anthropiques, production d'acier, d'alliages (Claes *et al.* 1998)) mais aussi à des sources terrigènes/anthropiques ou à des poussières de routes (Harrison *et al.* 1997).

Le comportement du fer est très différent de celui des éléments terrigènes/anthropiques ce qui diffère des résultats précédents indiquant le fer comme uniquement d'origine terrigène (Elichegaray 1980). En novembre, les apports par le sud-est sont plus importants que ceux de l'aluminium (dir. : 140° - 170°) et, en mai, on observe de forts apports par le sud et l'est (dir. : 160° - 270°). On observe donc ici aussi que la source anthropique du fer est différente de la source terrigène/anthropique en mai, source anthropique elle-même différente de la source terrigène/anthropique du calcium. En novembre, les deux sources, anthropique et terrigène/anthropique, ont à peu près la même direction, la source anthropique se situant un peu plus au sud.

Les variations des teneurs en fer en fonction de la vitesse du vent sont différentes selon la période de prélèvements. En novembre, on observe une augmentation des teneurs en fer lorsque la vitesse du vent diminue ce qui indique la présence d'une source locale (anthropique) (Fig. IV.12). En mai, aucune tendance ne se dessine clairement.

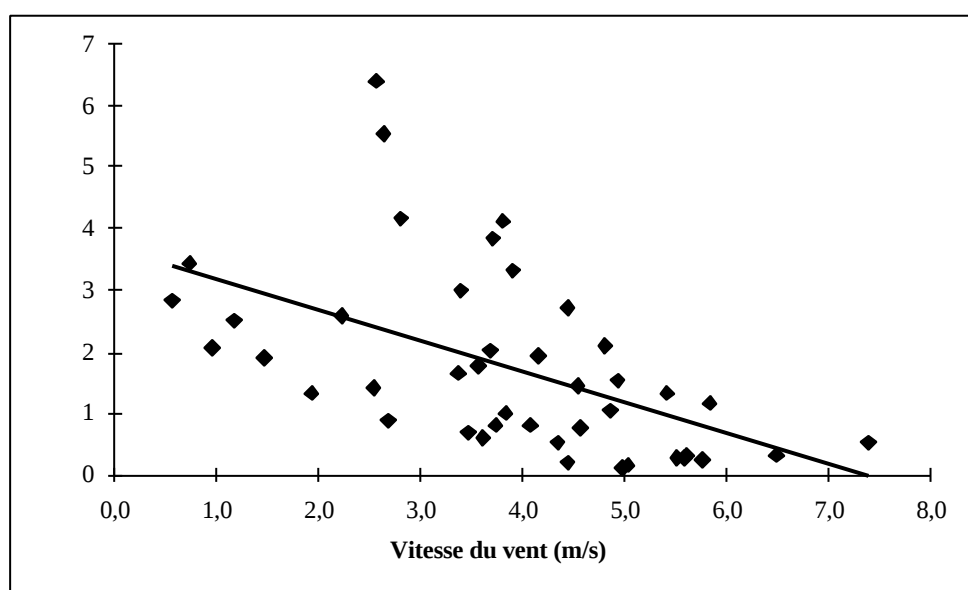


Fig. IV.12 : Teneurs en Fer ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de la série de novembre 1997 en fonction de la vitesse du vent (m/s)

IV.3.3.6 Le cuivre, le chrome et le plomb

Les Fig. IV.8-f et IV.8-l montrent les variations du *cuivre*, du *chrome* et du *plomb* en novembre 97 et en mai 98 respectivement. Les teneurs de ces éléments sont souvent en dessous du seuil de détection. Les teneurs en chrome sont bien corrélées avec les teneurs en fer pour le mois de novembre alors que ce n'est plus du tout le cas en mai ($r^2(\text{Fe} = f(\text{Cr})) = 0,91$ et $0,002$ respectivement). Le cuivre est légèrement corrélé avec le fer en novembre mais pas en mai ($r^2(\text{Fe} = f(\text{Cu})) = 0,61$ et $0,18$ respectivement). Les teneurs en plomb ne sont pas corrélées avec celles d'un autre élément.

Le *chrome* a la même source en novembre que le fer et le manganèse. La perte de corrélation en mai est principalement due à ses faibles teneurs. On attribue généralement au chrome une source terrigène/anthropique ou bien anthropique avec la combustion du charbon (Lee *et al.* 1994), la production d'acier, d'alliages non-ferreux ou de ciment (Claes *et al.* 1998), ou l'abrasion d'objets en fer (Van Borm *et al.* 1989). Les sources du *cuivre* sont mal définies. Les teneurs en *plomb* sont très faibles et ne montrent pas de variations particulières. Cet élément provient essentiellement de la combustion de l'essence plombée (Post et Buseck 1984, Del Delumyea et Kalivretenos 1987, Lee *et al.* 1994, Chiaradia *et al.* 1997).

IV.3.3.7 Variations Jour/Nuit

Les filtrations ont été effectuées entre 6h et 14h, entre 14h et 22h et entre 22h et 6h. Les moyennes des teneurs mesurées le matin, l'après-midi et la nuit sont représentées Fig. IV.13.

On constate que l'aérosol parisien est nettement moins chargé la nuit au mois de novembre 97 par rapport aux deux autres périodes de la journée (Fig. IV.13-a), sauf pour le chlore, qui est autant chargé quelle que soit la période de la journée (rapport(moyenne(matin, après-midi))/nuit) est compris entre 1,2 et 2,9, sans tenir compte du chlore). Les teneurs du matin et de l'après-midi sont similaires (rapport(matin/après-midi) compris entre 0,8 et 1,2).

Pour le mois de mai 98, les variations ont des tendances moins nettes (Fig. IV.13-c). Les teneurs entre le matin et l'après-midi peuvent être très différentes (rapport(matin/après-midi) compris entre 0,7 et 2,4). Lorsque l'on compare alors la nuit avec les deux autres périodes de la journée, on observe également de fortes variations (moyenne((matin, après-midi))/nuit) comprise entre 0,8 et 2,5). Cette variabilité entre les trois périodes de la journée est également visible sur la Fig. IV.8. On constate en effet (surtout sur Fig. IV.8-a, b, e et, de façon moins nette, sur les fig. IV.8-g et k) la succession de groupes de trois points (matin/après-midi/nuit) dont la valeur du troisième est inférieure aux valeurs des deux précédents.

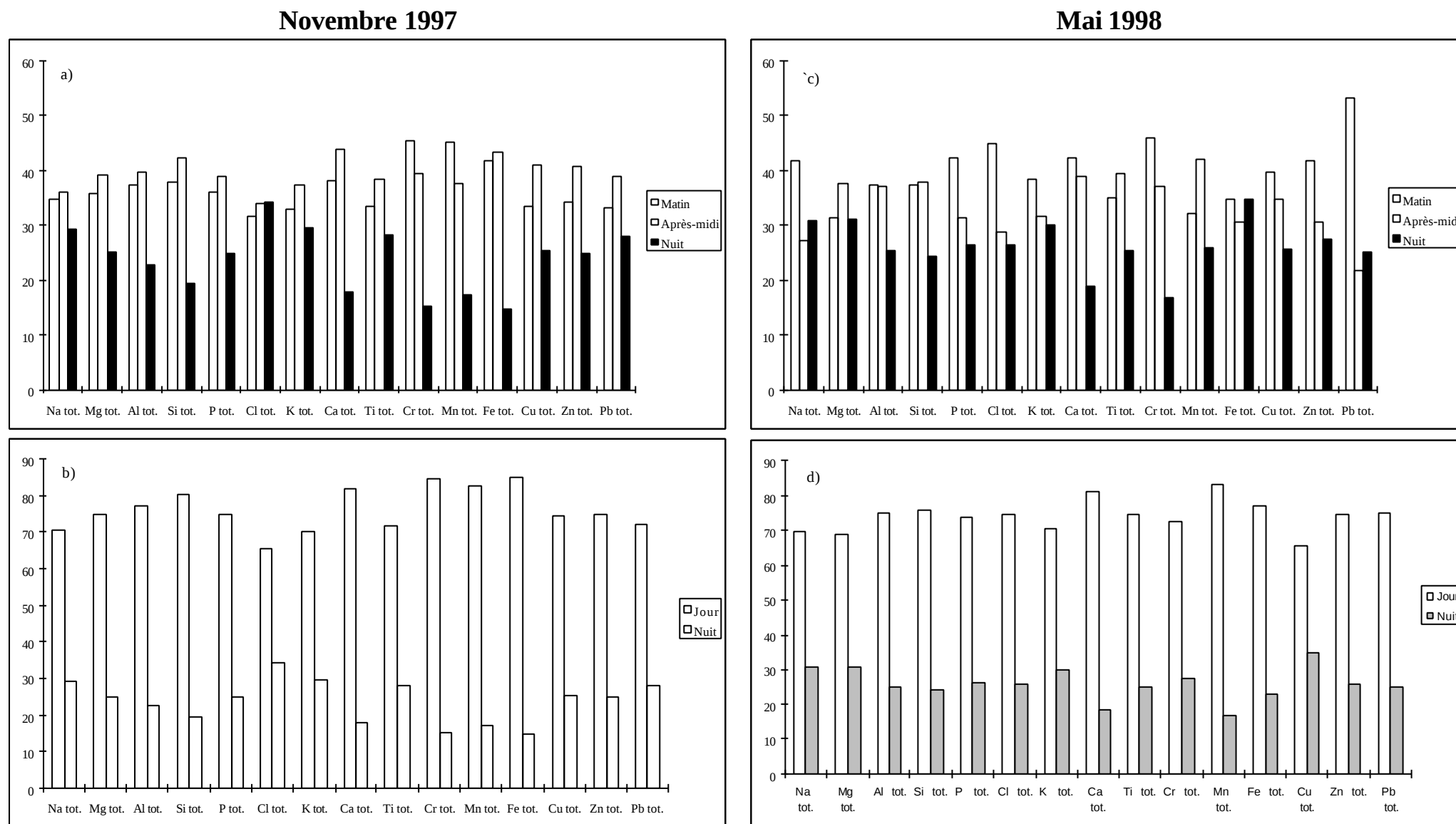


Fig. IV.13 : Variations Matin/Après-midi/Nuit et Jour/Nuit des teneurs totales normalisées des différents éléments étudiés (%) lors des filtrations d'air effectuées en novembre 97 et mai 98

Lorsque l'on compare ainsi les teneurs de jours (matin + après-midi), il est clair que les teneurs en éléments sont bien plus importantes pendant la journée mais pour des durées de prélèvements 2 fois plus longues (Fig. IV.13-b et d). Les tendances sont les mêmes en novembre et en mai (rapport (jour/nuit) est compris entre 1,9 (chlore) et 5,6 en novembre et entre 1,7 (soufre) et 5 en mai).

Ces variations peuvent être dues soit à une plus forte émission pendant le jour, soit à une remise en suspension des particules porteuses des éléments considérés.

Selon l'origine des éléments, on peut trancher, du moins partiellement, entre ces deux phénomènes.

Il semble raisonnable en effet de dire que cette variabilité jour/nuit est principalement due à un phénomène de remise en suspension des particules par l'activité humaine pendant la journée pour les éléments d'origine terrigène/anthropique. Pour les éléments d'origine marine, les fluctuations dépendent principalement du régime des vents qui est globalement indépendant du moment de la journée.

Pour le chlore, les fortes teneurs observées la nuit au mois de novembre sont dues à de fortes émissions pendant la nuit. Pour les autres éléments d'origine anthropique, les deux phénomènes se superposent.

IV.3.3.8 Conclusion

Les résultats obtenus nous permettent ainsi de mettre en évidence les différentes sources de plusieurs éléments pouvant intervenir au cours de l'altération des verres anciens ou des verres modèles.

Ces éléments, à part le carbone-suie et le soufre qui seront traités ci-dessous, sont les constituants de la matrice gypseuse : le calcium, et les particules insolubles (constituées de particules terrigènes/anthropiques, de particules métalliques... Cf. chap. III). Il est nécessaire également de connaître les sources des cations lixiviables par les verres modèles : le sodium, le potassium et le calcium. Ainsi nous avons étudié les éléments suivants : Na, Mg, Al, Si, P, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn et Pb.

On observe plusieurs familles d'éléments en fonction de trois grandes sources principales : la source terrigène/anthropique, la source marine et la source « autre » ou « en excès » qui regroupe les sources anthropique, terrigène/anthropique, lorsqu'elles diffèrent de la source liée à l'aluminium, et biologique. Certains éléments peuvent avoir plusieurs sources différentes.

- Les éléments liés à la source terrigène/anthropique de l'aluminium sont le silicium et le titane. Ils sont sensibles aux variations jour/nuit et donc sujets à la remobilisation par l'activité humaine. Leur origine peut-être locale ou plus lointaine et ne semble pas correspondre à un secteur de vent particulier. Ces éléments sont principalement formés par l'érosion des bâtiments et des sols.

- Le calcium a une origine liée à la source terrigène/anthropique de l'aluminium mais également une autre source terrigène/anthropique. Les deux sources sont confondues en novembre 97 (ou bien elles ont le même comportement dans l'atmosphère parisienne). En mai 98, on observe que les deux sources sont distinctes, la seconde source est plutôt orientée vers l'ouest. Le calcium est sensible à la remobilisation par l'activité humaine.

- Le phosphore présente également une source terrigène/anthropique liée à l'aluminium mais également une autre source terrigène/anthropique. Son comportement se confond en partie avec celui de l'aluminium en ce qui concerne la direction des vents. On observe, par ailleurs, un léger enrichissement des teneurs en novembre 97 pour de faibles vitesses de vent ce qui indique une autre source locale. En mai 98, les teneurs sont très faibles, sans tendance particulière. Une des sources possibles en phosphore sous forme de phosphates est l'utilisation d'engrais.

- Le seul élément principalement marin est le sodium. Cet élément est peu sensible aux variations jour/nuit. Il semble présenter une origine différente selon les périodes de prélèvements. Il provient essentiellement de l'océan atlantique en novembre 97 et à la fois de l'océan et de la mer du Nord en mai 98. Cette dernière conclusion est confirmée par l'étude de la rétrotrajectoire des masses d'air (Cf. IV.4.2.5). Le sodium est porté par des sels, soit la halite (NaCl), soit les produits de réaction de la halite avec les gaz acides de l'atmosphère (thénardite Na_2SO_4 , par exemple).

- Le magnésium a, à la fois, une source terrigène/anthropique (confondue avec celle de l'aluminium) et une source marine (confondue avec celle du sodium).

- Le chlore présente à la fois une source marine, confondue avec celle du sodium, et une source anthropique locale importante : la combustion des ordures ménagères.

- Le comportement du potassium est très particulier. D'une part, il ne présente pas de variation jour/nuit et, de plus, dans l'ensemble, il a même tendance à être plus concentré pendant la nuit ce qui traduit une hausse des émissions d'une source anthropique pendant la nuit. La source terrigène/anthropique est confondue avec celle de l'aluminium. Une source anthropique est la combustion des ordures ménagères orientée sud-est (110° - 170°) en novembre 97 avec un

enrichissement pour des vitesses de vent faibles (source locale). Pour le mois de mai 98, les apports en potassium sont liés à la source terrigène/anthropique de l'aluminium.

- *Le zinc* provient de l'incinération des ordures ménagères et de l'usure des pneus. Il présente une variation jour/nuit.

- *Le fer* a une origine liée à la source terrigène/anthropique de l'aluminium mais également à une source propre anthropique marquée. Cette source anthropique est plutôt locale et/ou orientée vers le sud, en novembre 97. En mai 98, la source anthropique du fer est située au sud-ouest. Le fer est sensible à la remobilisation par l'activité humaine

- *Le chrome, le manganèse* et le fer ont la même source terrigène/anthropique liée à l'aluminium. La part anthropique du manganèse provient d'industries métallurgiques et est liée à la source anthropique du fer. La source anthropique du chrome est différente et pourrait être due à la combustion du charbon. Ces deux éléments sont également sensibles à la remobilisation.

- *Le cuivre et le plomb* ont une origine exclusivement anthropique. Ces éléments subissent une variation jour/nuit. Il est à noter que les teneurs en plomb sont faibles. Le plomb provient essentiellement de la combustion des essences plombées. Les sources du cuivre ne sont pas identifiées.

Cette étude est basée sur les mesures par Spectrométrie de fluorescence X. On n'a donc aucune indication sur la nature des particules porteuses des éléments. Nous allons étudier plus précisément la morphologie de cet aérosol.

IV.4 ETUDE DE L'AEROSOL PAR MEAB

Le chapitre IV.3 a permis de mieux comprendre les apports particuliers de différents éléments dans l'atmosphère parisienne. Il a permis de caractériser les origines possibles de ces éléments et de préciser certains comportements. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser plus précisément aux particules porteuses de certains de ces éléments, à leur chimie, à leur morphologie. L'accent sera mis sur les particules porteuses de soufre, porteuses de calcium et porteuses de sodium.

IV.4.1 Mise en place de l'étude

Parmi l'ensemble des filtres obtenus au cours des deux campagnes de prélèvements, 6 filtres ont été retenus pour une étude par MEAB. Ces six filtres ont été choisis en fonction de leur composition chimique globale obtenue par SFX (Tab. IV.2 et Fig. IV.8-a et IV.8-g). L'accent est mis sur les particules porteuses de soufre (filtres N13 et M13). On étudiera également les particules riches en calcium (filtre M1), les particules riches en sels marins (filtre M8) et un aérosol de mélange (N24). Le filtre N40 servira de « blanc ». Par ailleurs, les trois périodes de la journée (matin, après-midi, nuit) sont représentées deux fois chacune. Toutes les directions des vents sont différentes.

N°	prélèvements	T°	Inv.	HR	Dir. Vent	Vit. Vent	Ins.	Pluies	Elém.
N13	Du 22/11 à 22h30 au 23/11 à 6h05	7,7	-0,4	91,4	270	0,9	0	0	S
N24	Du 26/11 à 15h25 au 26/11 à 22h20	12,9	-0,4	67,6	150	3,7	0	0	S, Al, Na, Fe
N40	Du 1/12 à 22h30 au 2/12 à 6h10	4,4	-1,3	84,4	100	5,6	0	2,2	Aucun
M1	Du 20/05 à 6h15 au 20/05 à 14h10	18,9	-2,1	54,2	30	3,2	426	0	Ca
M8	Du 22/05 à 14h15 au 22/05 à 21h55	16,3	-2,9	40,7	20	4,3	180	0	Na
M13	Du 24/05 à 6h10 au 24/05 à 14h10	15,8	-2,6	60,9	320	2,3	252	0	S

Tab. IV.2 : Caractéristiques des filtres étudiés par MEAB (T° : °C, Inv. : inversion de température en °C, HR : humidité relative en %, Dir. vent : degrés, Vit. vent : m/s, Ins. : insolation en minutes, Pluies : hauteurs en mm)

IV.4.2 Classification

Chaque filtre a été étudié par champs au hasard, à deux grossissements différents : x1000 et x25000.

Chaque grossissement correspond à un intervalle granulométrique différent. Les particules submicroniques ont été étudiées sur les champs de grossissement x25000 (entre 46 et 89 particules ont été analysées par filtre). Les particules dont la taille dépasse le micron ont été étudiées sur les champs de grossissement x1000 (entre 78 et 304 particules ont été analysées par filtre).

Les particules supermicroniques ont alors été classées en fonction de leur analyse chimique semi-quantitative (EDX), avec l'aide de leur morphologie. On a tenté de leur attribuer parfois une minéralogie précise. Il est clair que dans ce cas la minéralogie reste supposée, étant donné qu'aucune diffraction de rayons X n'a été effectuée sur les échantillons. Parfois, dans le cas d'association complexe, la classification ne repose que sur la composition chimique de la particule (Cf. Tab. IV.3).

Les particules submicroniques ont été réparties en 4 catégories selon leur morphologie : amas, suies, vésicules, divers. Ces particules étant essentiellement carbonées, chaque catégorie se divise en sous-catégories en fonction des éléments traces rencontrés (Cf. Tab. IV.4).

Un certain nombre de particules sont représentées sur les Ph. IV.1 à IV.15 à la fin de ce chapitre.

IV.4.2.1 Particules de diamètre supérieur au micron

7 grandes catégories ont été mises en évidence pour les particules dont la taille est supérieure au micron : particules marines, particules terrigènes/anthropiques, particules terrigènes/anthropiques soufrées, particules anthropiques carbonées, particules anthropiques non carbonées, particules biogéniques, particules de mélange. Chaque catégorie se divise en sous-catégories en fonction de la composition chimique et de la morphologie des particules (Cf. Tab. IV.3).

- *Particules riches en sodium*

Cette catégorie regroupe les particules d'origine marine. Ces particules contiennent essentiellement du sodium. Elles sont émises soit en mode direct avec la formation d'embruns soit en mode indirect avec le mécanisme de pétilllement (Cougneuc 1994). Il faut noter tout de même que l'on peut en observer à la sortie des incinérateurs d'ordures ménagères (Mamane 1988).

Elles se répartissent en 3 sous-catégories.

La sous-catégorie la plus nombreuse regroupe les particules riches en *sodium* et en *chlore*. Ces particules contiennent parfois des traces de Mg, K, S et Ca qui sont des impuretés. Ces cristaux sont constitués de *halite* (NaCl) avec des traces de *polyhalite* ($K_2MgCa_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$) (Hardie et Eugster 1980). Leur forme est généralement géométrique (plus ou moins cubique) avec des arêtes érodées (Ph. IV.1).

On rencontre également des particules riches en *sodium*, avec la présence de *soufre* en faible quantité et parfois des traces de Mg et de Cl. Ces particules peuvent être constituées de *thénardite* (Na_2SO_4) ou de *mirabilite* ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) avec des traces d'*epsonite* ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), d'*hexahydrate* ($MgSO_4 \cdot 6H_2O$) ou de *kieserite* ($MgSO_4 \cdot H_2O$). La thénardite n'est pas un minéral engendré par l'évaporation de l'eau de mer. Elle est produite par réaction de la halite avec l'acide sulfurique (Eq. 8) (Fassina 1978, Harrison et Pio 1983, Harrison et Sturges 1984, Rojas *et al.* 1990). Ceci montre que la masse d'air marine a évolué au contact de masses d'air polluées riches en acide sulfurique.



De plus, certains spectres montrent une déficience en éléments susceptibles de former un contre-ion au sodium (peu de soufre ou de chlore) (Ph. IV.2). Ces particules peuvent être le résultat de la réaction de la halite avec d'autres acides tels que l'acide nitrique. Il peut se former alors de la *nitronatrite* (NaNO_3) (Eq. 9), par exemple (Kadowaki 1997, Harrison et Pio 1983, Harrison et Sturges 1984, Mamane et Mehler), dont le spectre, au MEAB, ne montre que le pic du sodium (l'azote est très rarement visible lors de mesures avec la diode Link utilisée ici, car d'une part cet élément émet très faiblement et, d'autre part, le rayonnement émis est absorbé à la fois par la couche de carbone de métallisation et par la fenêtre du détecteur). Mais ceci reste hypothétique.



Un autre ensemble est formé par des particules présentant des traces de halite associée avec d'autres éléments : S, P, K... La minéralogie de ces particules n'est pas identifiable.

- *Particules terrigènes/anthropiques non soufrées (riches en calcium, silicium et aluminium)*

Les particules terrigènes/anthropiques non soufrées se répartissent en 3 grandes catégories (particules calciques, particules siliceuses et particules silicoalumineuses) qui, elles-mêmes, se subdivisent. Elles proviennent essentiellement de la dégradation des bâtiments, des sols locaux, des cimenteries...

La première catégorie de particules terrigènes/anthropiques est composée de particules calciques. On observe une particule riche en calcium et en phosphore. Il s'agit probablement d'*apatite*.

La deuxième catégorie est constituée de particules hyper-siliceuses qui se présentent sous forme de grains arrondis. Il est fort probable que ces particules soient des grains de *silice* (Ph. IV.3).

La dernière grande catégorie des particules terrigènes/anthropiques regroupe les particules silicoalumineuses. Cette catégorie se subdivise en sous-catégories selon, d'une part, les teneurs en aluminium et, d'autre part, la présence ou non de certains éléments et leur quantité. On observe ainsi la présence probable de *kaolinite* ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) (Ph. IV.4), de *feldspaths plagioclases* (de $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ à $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) (Ph. IV.5), d'*illite* ($\text{K}_x\text{Al}_2\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), de *muscovite* ($\text{KAH}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$) ou d'*orthose* (KAlSi_3O_8), de *chlorite* ($(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, $3\text{Mg}(\text{OH})_2$) et de *biotite* ($\text{K}(\text{Fe}, \text{Mg})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). Parfois, il n'est pas possible de déterminer la

minéralogie précise des particules rencontrées bien qu'il soit clair que ce sont des particules silicoalumineuses.

- *Particules terrigènes/anthropiques soufrées (riches en calcium, silicium et aluminium)*

L'aérosol parisien contient de nombreuses particules terrigènes/anthropiques contenant des traces de soufre car ces particules ont très probablement réagi avec des masses d'air polluées riches en dioxyde de soufre (Mamane et Noll 1985, Mamane *et al.* 1992, Zhou et Tazaki 1996). Ces particules se répartissent également en 3 grandes catégories.

La première catégorie est constituée de particules calciques. Ce sont des particules de *calcite* (CaCO_3) avec des traces de soufre (Ph. IV.6). Certaines particules de calcite contiennent d'autres impuretés. On observe également la présence de particules de gypse ou d'*anhydrite* (CaSO_4) (Ph. IV.7). Elles peuvent provenir de la mise en suspension de particules de plâtre (chantiers...), être directement émises dans l'atmosphère à partir des sols ou bien provenir de la réaction de particules de calcite avec le dioxyde de soufre (Moharram et Sowelim 1979, Katrinak *et al.* 1995). On retrouve également une particule d'*apatite* avec des traces de soufre.

La deuxième catégorie regroupe les particules hypersiliceuses contenant des traces de soufre.

La troisième catégorie rassemble les particules silicoalumineuses. Cette catégorie est la plus importante. On retrouve les catégories précédemment décrites : *kaolinite*, *plagioclases*, groupe *illite-muscovite-orthose*, groupe *chlorites* et *biotites* (Ph. IV.8) ainsi qu'une nouvelle catégorie : *amphiboles-pyroxènes* (amphiboles : de $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{SiO})_2(\text{OH})_2$ à $\text{Ca}_2\text{Fe}_5(\text{SiO})_2(\text{OH})_2$, pyroxènes : de $(\text{Si}_2\text{O}_6)\text{CaMg}$ à $(\text{Si}_2\text{O}_6)\text{CaFe}$). Certaines autres particules contiennent de nombreux éléments et il est alors difficile de leur attribuer une minéralogie précise.

- *Particules carbonées d'origine anthropique*

On a classé les particules de cette catégorie en fonction de leur morphologie : amas de suies et particules de forme « autre ».

Pour chacune de ces catégories, on a séparé les particules en fonction de leur composition chimique : particules totalement carbonées, avec du soufre (et d'autres éléments s'il y a lieu), sans soufre mais avec d'autres éléments que le carbone.

Il est clair que la source principale de ces particules est une source anthropique avec la combustion des hydrocarbures, surtout pour ce qui concerne les amas et les vésicules. Pour les particules « autres », les origines sont anthropiques sans qu'il soit possible de préciser la source (débris imbrûlés, fragments de caoutchouc...).

Compositions élémentaires	Filtres						Interprétations possibles
Filtres (nombre de particules analysées)	N13 (125)	N24 (304)	N40 (97)	M1 (116)	M8 (78)	M13 (79)	

Particules d'origine marine :

Sels marins

Na Cl Mg S K Ca	-	-	-	-	15	-	Halite + traces impuretés
Na S (Mg Cl)	-	-	-	-	5	-	Sulfate/Carbonate/Nitrates + impuretés
Na S Cl Fd (Mg Si P K)	-	3	-	-	1	-	Mélange
Total	-	3 1 %	-	-	21 27 %	-	

Particules terrigènes/anthropiques non souffrées :

Particules calciques

P Ca Na Mg Al Fe	1	-	-	-	-	-	Apatite + traces impuretés
------------------	---	---	---	---	---	---	----------------------------

Particules siliceuses

Si	-	1	-	1	-	-	Silice
----	---	---	---	---	---	---	--------

Particules silicoalumineuses

Si Al (Na Mg P Ca S Fe)	-	-	1	1	-	-	Kaolinite (?) + traces impuretés
Si Al Na (Mg Cl K)	-	-	-	1	-	-	Plagioclases (?) + traces impuretés
Si Al K	-	-	-	2	-	-	Illite - Muscovite - Orthose (?) + imp.
Si Al Mg Cl Ca	-	-	-	1	-	-	Chlorites (?) + traces impuretés
Si Al K Mg Fe (Ti)	-	1	-	-	-	-	Biotites (?) + traces impuretés

Mélanges

Divers	-	-	1	1	-	1	Mélanges
--------	---	---	---	---	---	---	----------

Total	1 1 %	2 1 %	2 2 %	7 6 %	-	1 1 %	
-------	----------	----------	----------	----------	---	----------	--

Particules terrigènes/anthropiques souffrées :

Particules calciques

Ca S (Mg Al P Cu)	-	-	-	2	-	-	Calcite + traces impuretés
S Ca (Si)	-	-	1	2	-	-	Gypse - Anhydrite + traces impuretés
P S Ca Na Si Fe	-	-	1	-	-	-	Apatite + impuretés

Particules siliceuses

Si S Al S Ca Fe (Mg P K)	-	-	1	1	-	2	Silice + impuretés
--------------------------	---	---	---	---	---	---	--------------------

Particules silicoalumineuses

Si Al S Mg K Ca Fe	-	-	-	-	1	-	Silice + impuretés
Si Al S	-	-	-	-	1	-	Kaolinite (?) + impuretés
Si Al Na Mg S Cl	-	-	-	-	1	-	Plagioclases (?) + traces impuretés
Si Al K S Na Mg Ca	-	1	-	-	-	-	Illite - Muscovite - Orthose (?) + imp.
Si Al Ca (Mg Fe) SK (Na Mg P Cl Ti)	-	5	1	3	-	2	Amphiboles - Pyroxènes (?) + impuretés
Si Al Mg Fe S (Na K Ca)	-	-	-	2	-	2	Chlorites (?) + impuretés
Si Al K Mg Fe S (Na Ca)	-	-	-	3	-	2	Biotites (?) + impuretés

Mélanges

Divers	-	5	-	-	-	-	Mélanges
--------	---	---	---	---	---	---	----------

Total	-	11 4 %	4 4 %	13 12 %	3 4 %	8 10 %	
-------	---	-----------	----------	------------	----------	-----------	--

Compositions élémentaires	Filtres						Interprétations possibles
Filtres (nombre de particules analysées)	N13 (125)	N24 (304)	N40 (97)	M1 (116)	M8 (78)	M13 (79)	
Particules carbonées d'origine anthropique :							
Amas de suies							
C	64	127	48	40	15	18	
C S (Na Mg Al Si P Cl K Ca Ti Cu) (Na Al Si P Cl K Ti Fe Cu)	19	57	13	13	24	7	
C (Na Al Si K Ti Fe Cu Cr Ni) (Si P Cl Fe Cu)	-	12	-	8	-	-	
Particules diverses							
C	24	5	6	6	-	3	
C S (Na Mg Al Si P Cl K Ca Fe) (Al Si Cl Cu)	7	16	8	13	9	6	
C (Na Mg Si P Cl K Ca Fe)	-	6	1	2	1	1	
Total	114 91 %	223 73 %	76 78 %	82 70 %	49 64 %	35 44,5%	
Particules non carbonées d'origine anthropique :							
Particules hyper-ferrifères							
Fe (Na Al Si P S K Ca Mn Cu)	1	12	4	-	-	1	Débris métalliques
Fe Mn S (Al Si Cl K) (Cu)	1	9	2	-	1	2	Débris métalliques
Fe Si S Cu (Mg Al P Cl K Ca Ti Mn Zn Pb)	1	4	2	-	-	1	Débris métalliques
Fe Mg Si Ca (Na Al P S Cl K)	-	5	2	-	-	-	Débris métalliques
Fe Si Al S (Na Mg Cl K Ca Ti Mn Cr Cu)	-	6	-	3	1	-	Débris métalliques
Fe Divers	1	9	1	-	1	-	Débris métalliques
Particules riches en Baryum							
Ba S Na Mg	-	1	-	-	-	-	Baryte
Particules riches en Plomb							
Pb (Zn) (Cl) (Na Al P S K)	-	1	-	1	-	-	Divers
Cendres volantes							
Cendres volantes lisses silicoalumineuses	-	2	1	-	-	-	
Cendres volantes granuleuses	1	-	-	1	-	-	
Vésicules							
C ?	2	3	-	-	-	-	?
C ? S (Na P Cl K Ca)	3	6	2	7	-	31	Sulfate d'ammonium
C ? (Na Cl) (Na Ca)	-	3	-	-	-	-	?
Particules diverses							
Divers	-	1	-	-	-	-	Divers
Total	10 8 %	62 20 %	14 15 %	12 10 %	3 4 %	35 44,5%	
Particules d'origine biologique:							
Divers	-	3	-	2	1	-	Pollens,...
Total	-	3 1 %	-	2 2 %	1 1 %	-	
Mélanges :							
Divers	-	1	1	-	1	-	Mélanges
Total	-	1 0 %	1 1 %	-	1 1 %	-	

Tab. IV.3 : Classement des particules de taille supérieure au micron, analysées par MEAB, en fonction de leur composition chimique élémentaire. Nombre, abondance relative et minéralogie possible de ces particules (éléments **majeurs**, mineurs et *traces*, () : éléments occasionnels)

Les *amas de suies* forment la population la plus importante en nombre de l'ensemble des particules analysées (entre 1/3 et 2/3 de toutes les particules de taille supérieure au micron). Ces particules contiennent essentiellement du carbone, mais elles peuvent également contenir de nombreux éléments divers. Une partie d'entre elles contient du soufre (entre 21 et 28 % sauf pour le filtre M8 sur lequel près des 2/3 des amas contiennent du soufre). Leur aspect peut être cotonneux (Ph. IV.9) ou sous forme de chapelets (Ph. IV.10). Ils sont constitués de l'association de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de suies nanométriques.

Les *particules « autres »* recouvrent une grande variété de forme (membrane, particule allongée, irrégulière, feuilletée, érodée, bâtonnet, lamelle, amas...). Elles peuvent contenir un nombre varié d'éléments divers. Une grande part contient du soufre (pour plus de 50 % d'entre elles, sauf pour le filtre N13 où seulement 23% des particules en contiennent).

- *Particules non carbonées d'origine anthropique*

On les classe selon leur composition chimique et leur morphologie. On distingue 6 grandes catégories. Ces particules sont soit des débris métalliques corrodés soit des particules émises lors de processus industriels. Elles sont donc essentiellement d'origine anthropique.

La première catégorie regroupe les particules *hyper-ferrifères*. Cette catégorie est la plus importante. Elle se subdivise en 6 sous-catégories selon la présence ou non d'autres éléments en proportion non négligeable. On a donc : les particules exclusivement hyper-ferrifères qui possèdent parfois des traces de soufre (Ph. IV.11), les particules contenant également du manganèse et du soufre (ce qui confirme la corrélation observée au IV.3.3.5 entre le fer et le manganèse) (Ph. IV.12), celles contenant du silicium, du cuivre et du soufre (80 % de ces particules contiennent du chlore ce qui permet de les associer aux émissions des centrales d'incinération des ordures ménagères) (Ph. IV.13), celles contenant du magnésium (et du soufre pour une grande majorité) et celles contenant de l'aluminium, du silicium et du soufre. La dernière sous-catégorie regroupe les particules riches en fer avec de nombreux autres éléments divers.

La deuxième catégorie regroupe les particules de *baryte* (BaSO_4).

La troisième catégorie rassemble les particules porteuses de plomb.

La quatrième catégorie regroupe les cendres volantes. Seules les cendres volantes lisses et granuleuses sont représentées. Les cendres volantes d'aspect lisse sont ici toutes silico-alumineuses (Ph. IV.14). Les cendres volantes granuleuses sont soit silicoalumineuses soit ferrifères. Ces particules sont émises lors de processus de combustion (du charbon ou du fioul léger (Del Monte et Sabbioni 1984)).

La cinquième catégorie est composée par des vésicules (Ph. IV.15). Elles forment une catégorie majoritaire (même par rapport aux amas carbonés) sur le filtre M13. Elles contiennent peu d'éléments autres que le carbone. Une grande majorité contient du soufre (entre 50 et 100 % des

vésicules). Les vésicules soufrées sont probablement constituées en partie de sulfate d'ammonium (Cf. IV.4.2.3).

La dernière catégorie regroupe diverses particules métalliques inclassables.

- *Particules d'origine biologique*

Ces particules ont une matrice carbonée qui apparaît à la fois par la présence d'un pic de carbone et par celle d'un bruit de fond important. Certaines contiennent de fortes teneurs en phosphore. Certaines contiennent du soufre. Leur forme est variée (forme membranaire ou pollens, par exemple).

- *Mélanges*

Il n'est pas possible de déterminer définitivement l'origine de ces particules qui sont constituées de mélanges de particules d'origines diverses (terrigène/anthropique + anthropique dans la plupart des cas).

IV.4.2.2 Granulométrie des particules de diamètre supérieur au micron

La granulométrie des particules de diamètre supérieur au micron a été reportée Fig. IV.14 en fonction du nombre des particules.

On observe une tendance générale identique pour l'ensemble des filtres étudiés.

La taille des particules s'échelonne entre 1 et 8 μm . Entre 52 et 67 % des particules ont un diamètre de 1 μm , le reste se répartit de façon décroissante en fonction des diamètres croissants. On se situe dans le mode des grosses particules (Witby 1978).

Les particules marines se répartissent équitablement entre 1 et 4 μm sur le filtre M8, sur le filtre N24 on les trouve avec 2,5, 3 et 6 μm de diamètre. Leur forme est géométrique ce qui semble indiquer un transport sur de faibles distances ou une cristallisation in situ.

Les particules terrigènes/anthropiques non soufrées ont des diamètres de l'ordre de 1 à 2,5 μm sur les filtres de novembre. Sur les filtres M1 et M13, leurs diamètres sont plus importants, entre 2,5 et 7 μm , indiquant une origine plus ou moins locale pour ces particules n'ayant pas encore subi d'influences anthropiques trop marquées.

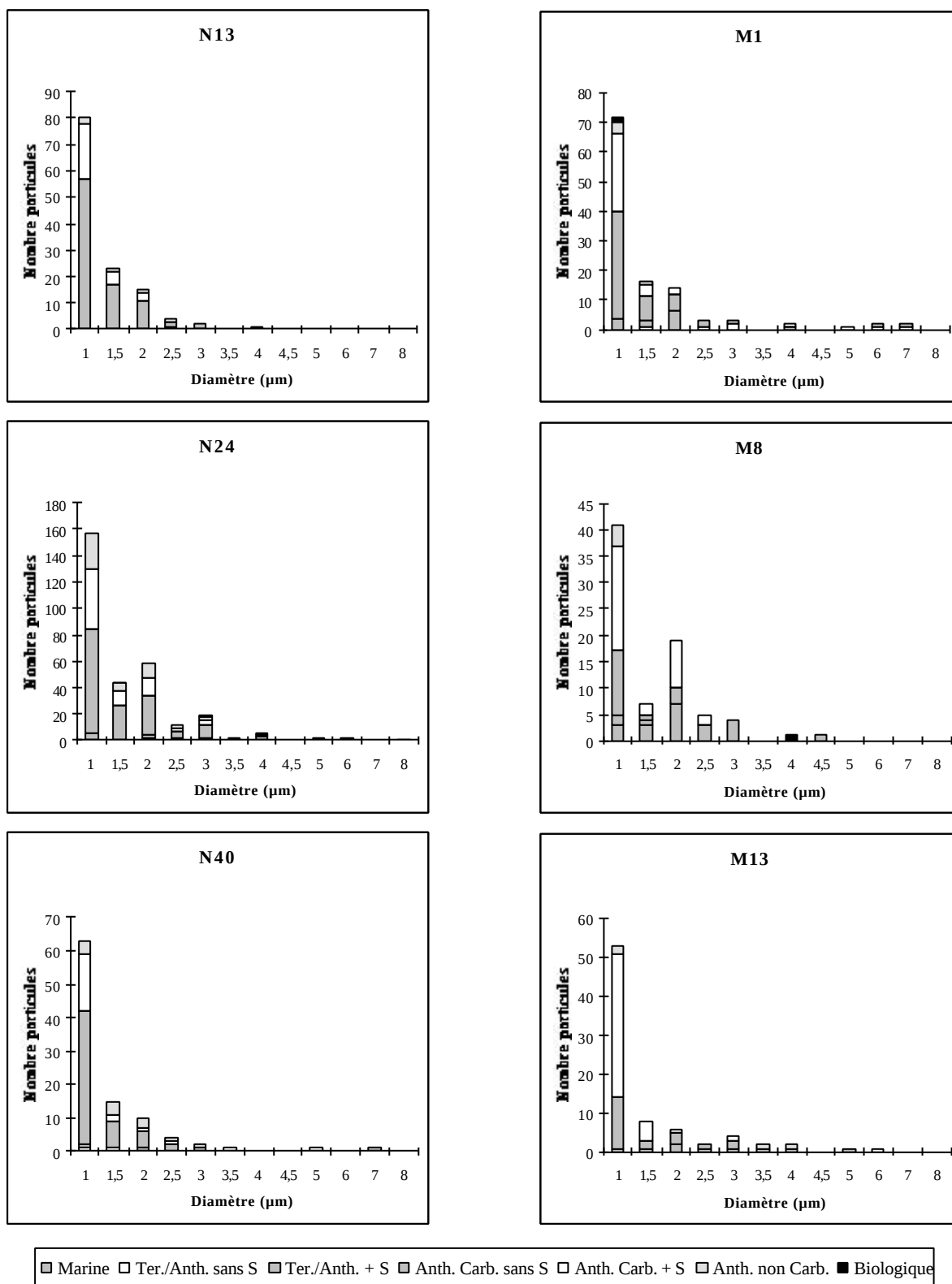


Fig. IV.14 : Répartition granulométrique des particules de diamètre supérieur au micron en fonction du nombre des particules étudiées sur chacun des 6 filtres

Les particules terrigènes/anthropiques soufrées ont des diamètres en général plus petits (1-2 μm) mais certaines atteignent 5 ou 7 μm . Les diamètres élevés se retrouvent sur les filtres riches en soufre N40, N24 et M13. D'où l'importance que peuvent avoir ces particules dans l'apport de soufre. Ces particules, plus petites que les particules terrigènes/anthropiques non soufrées, ont un temps de résidence dans l'atmosphère plus long ce qui leur permet de réagir avec les masses d'air soufrées. Leur origine peut être assez lointaine.

Les particules anthropiques carbonées ont des petits diamètres (60 % et 70 % des particules anthropiques carbonées et carbonées et soufrées ont des diamètres de 1 μm). Ceci ne reflète pas nécessairement une origine lointaine mais traduit un mode local de production dans le mode fin.

Les particules anthropiques non carbonées ont des petits diamètres (plus de 50% de ces particules ont un diamètre de 1 μm). Les plus grosses ont un diamètre de 4 μm . Ces petites particules peuvent être d'origine locale ou plus lointaine.

Les particules biogènes ont des diamètres variables entre 1 et 5 μm .

Le nombre important des particules de 1 μm dans la répartition granulométrique est essentiellement dû aux particules anthropiques carbonées. Il semble que dans l'ensemble ces particules soient d'origine plutôt locale. Toutefois, il y a peu de très grosses particules, ce qui peut provenir du système de pompage inefficace ou du fait que l'air soit filtré au sommet de la Tour Saint Jacques (55 mètres de hauteur).

IV.4.2.3 Particules de diamètre inférieur au micron

Les particules dont la taille est inférieure au micron ont été classées en fonction de leur morphologie (Cf. Tab. IV.4).

Elles sont essentiellement carbonées avec parfois la présence d'autres éléments. Une grande part d'entre elles est soufrée. Ces particules sont d'origine anthropique (sauf, peut-être, quelques particules autres formées de débris organiques). Elles proviennent de la combustion de différents hydrocarbures tel que le fioul léger (Pio *et al.* 1998).

- *Amas de suies*

Ces particules sont assez nombreuses mais rarement majoritaires sur les filtres étudiés (N24). Elles sont formées par l'association de suies isolées sous forme de grappes ou de chapelets. Ces amas contiennent principalement du carbone. Une proportion non négligeable contient du soufre, parfois associé à d'autres éléments. Ces particules sont produites par la combustion d'hydrocarbures (diesel, essence...) (Bérubé *et al.* 1997).

- *Suies*

Ces particules peuvent être nombreuses sur certains filtres (N40, M1). Ce sont des particules sphériques isolées de toute petite taille ($< 0,5 \mu\text{m}$). Elles sont principalement carbonées. Certaines sont soufrées avec quelques traces d'autres éléments. Ces particules sont formées également lors de la combustion d'hydrocarbures.

Particules de taille inférieure au micron :

Compositions élémentaires	Filtres						Interprétations possibles
Filtres (nombre de particules analysées)	N13 (91)	N24 (86)	N40 (71)	M1 (89)	M8 (68)	M13 (46)	
Amas de suies							
C	12	39	18	21	10	5	Amas de suies
C S (Na Mg Al K Si) (Na Mg Al P Cl K Cu)	11	14	5	8	13	7	Amas de suies
C (Al Si) (Al Si)	-	2	-	-	-	-	Amas de suies
Total	23 25 %	55 64 %	23 33 %	29 33 %	23 34 %	12 27 %	
Suies							
C	11	18	19	27	7	8	Suies
C S (K Si) (K)	4	3	8	8	7	5	Suies
C (Al Cu) (Fe Cu)	1	1	1	2	-	-	Suies
Total	16 18 %	22 26 %	28 39 %	37 41 %	14 21 %	13 28 %	
Vésicules							
C ?	30	5	3	4	3	3	?
C ? S (Cu) (Si Cl)	18	2	7	11	22	11	Sulfates d'ammonium
C ? (Si K Cu)	-	-	1	1	-	1	?
Total	48 53 %	7 8 %	11 15 %	16 18 %	25 36 %	15 32 %	
Particules autres							
C	4	-	4	3	3	5	Débris, imbrûlés...
C S (Na K Cu)	-	2	5	4	3	1	Débris, imbrûlés...
Total	4 4 %	2 2 %	9 13 %	7 8 %	6 9 %	6 13 %	

Tab. IV.4 : Classement des particules de taille inférieure au micron, analysées par MEAB, en fonction de leur morphologie et de leur composition chimique. Nombre et abondance relative de ces particules (éléments **majeurs**, mineurs et *traces*, () : éléments occasionnels)

- *Vésicules*

Ces particules ont un aspect arrondi, en forme de « vésicule » (Ph. IV.15). Elles sont plus grandes que des suies ($0,5\text{-}0,9 \mu\text{m}$). Elles peuvent être majoritaires sur certains filtres (N13, M8 et M13). Une grande part d'entre elles est soufrée (jusqu'à 88 % de l'ensemble des vésicules sur le filtre M8) ou associée à d'autres éléments.

Il est fort probable que les vésicules soufrées soient des particules riches en sulfates d'ammonium (Butor 1981, Tani *et al.* 1983, Harrison et Sturges 1984, Post et Buseck 1984, Ganor

et al. 1998, Derbez 1999) qui se forment lors de la neutralisation de l'acide sulfurique par l'ammoniaque, même si leur granulométrie est assez élevée. Ces particules se retrouvent dans la fraction fine de l'aérosol.

- *Particules autres*

Ces particules de formes variées sont minoritaires sur les filtres. Une grande part contient du soufre. Elles peuvent être formées soit de débris organiques d'origine biologique soit de débris anthropiques comme des fragments de gomme de pneus (Noll *et al.* 1987)...

Il est important de noter que les particules de taille inférieure au micron sont exclusivement carbonées. On n'observe pas la présence de particules terrigènes/anthropiques ou métalliques, ce qui limite l'impact des apports à très longue distance sur l'aérosol parisien.

IV.4.2.4 Concentration des particules dans l'atmosphère parisienne

Il est possible de déduire des champs d'observation une concentration microparticulaire de l'air filtré.

En effet, à partir de la surface des champs analysés (s), du nombre de particules analysées dans ces champs (n), de la surface totale d'un filtre (S) et du nombre total de particules par filtre (N), en connaissant par ailleurs le volume d'air filtré (V), on peut déduire la concentration des particules dans l'air :

$$C = \frac{N}{V} = \frac{n.S}{V.S} \text{ part./m}^3$$

Avec $S = 962,11.10^{-6} \text{ m}^2$, la surface d'un champ à grandissement $\times 1000$: $s = 10,16.10^{-9} \text{ m}^2$, la surface d'un champ à grandissement $\times 25000$: $s = 1,6.10^{-11} \text{ m}^2$.

On obtient ainsi les concentrations portées dans le tableau IV.5.

Il apparaît de façon très nette que les particules submicroniques dominent par leur nombre (entre 99,4 et 99,8 % de l'ensemble des particules). Leur concentration varie peu d'un filtre à l'autre alors que les concentrations des particules de taille supérieure au micron peuvent varier selon les filtres.

Il est à noter que le filtre le moins chargé en particules de taille supérieure au micron, le filtre N40, a été prélevé lors d'un événement pluvieux. La pluie a pour effet de rabattre au sol, par

lessivage de la colonne d'air, un grand nombre de particules qui échappent ainsi à la filtration. L'efficacité de l'abattement dépend fortement de la taille des particules.

Filtres étudiées						
	N13	N24	N40	M1	M8	M13
Volumes d'air filtrés (m ³)	3,6235	3,1925	3,415	2,962	3,643	3,080
C (Part. de tailles > μm)	32,7.10 ⁵	45,1.10 ⁵	9,0.10 ⁵	18,5.10 ⁵	20,3.10 ⁵	12,1.10 ⁵
C (Part. de tailles < μm)	7,6.10 ⁸	8,1.10 ⁸	3,9.10 ⁸	9,0.10 ⁸	5,6.10 ⁸	3,0.10 ⁸

Tab. IV.5 : Concentration des particules (nombre/m³) en fonction de leur taille lors des filtrations d'air étudiées

Le filtre le plus chargé en particules de taille supérieure au micron (N24) a été prélevé au cours d'un important phénomène d'inversion de température dans l'après-midi du 26/11/97. L'air filtré est alors très chargé du fait des mauvaises conditions climatiques qui tendent à entraîner l'accumulation des particules.

IV.4.2.5 Etude des rétrotrajectoires des masses d'air

L'observation des rétrotrajectoires des masses d'air 3D à 925 hPa sur 4 jours (avec les événements pluvieux) permet de préciser l'origine des masses d'air sur Paris et ainsi de voir l'influence de l'origine de ces masses d'air sur la nature des particules observées sur les filtres.

La provenance des masses d'air est très variable selon les filtres étudiés (Cf. Fig. IV.15-IV.20), ce qui souligne la complexité des apports à Paris.

La Fig. IV.15 présente la rétrotrajectoire associée au filtre N13. On observe que la masse d'air provenant de l'océan a séjourné quelque temps au-dessus de la France avant d'arriver sur Paris par le sud-ouest. On devrait observer sur ce filtre la présence de particules d'origine marine, mais ce n'est pas le cas. Ceci est peut-être dû à la réactivité des espèces d'origine marine. L'origine du soufre et des particules anthropiques sur ce filtre est vraisemblablement plutôt locale.

La Fig. IV.16 montre que la masse d'air a traversé toute la France après avoir survolé une partie de la mer Méditerranée et de l'Espagne. La variété des régions survolées peut expliquer la diversité des origines des particules rencontrées sur le filtre N24. Ces particules soit sont d'origine anthropique, soit elles ont subi une forte influence anthropique : les particules terrigènes, par exemple, sont toujours associées à du soufre. Ceci est également à rapprocher d'un épisode d'inversion de température.

La rétrotrajectoire associée au filtre N40 (Fig. IV.17) indique un survol de la Pologne, de la mer du Nord ainsi que d'une partie de l'Angleterre. Par ailleurs, cette rétrotrajectoire indique des événements pluvieux sur la quasi totalité du trajet, ceci explique la charge très faible du filtre. Les zones survolées sont des zones fortement industrialisées ce qui explique en partie la présence des particules soufrées sur ce filtre sans que l'on rejette pour autant une influence locale possible.

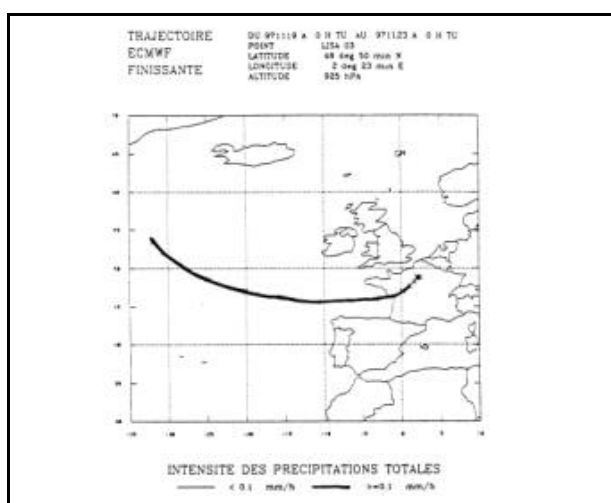


Fig. IV.15 : Rétrotrajectoire des masses d'air à 925 hPa associée au filtre N13

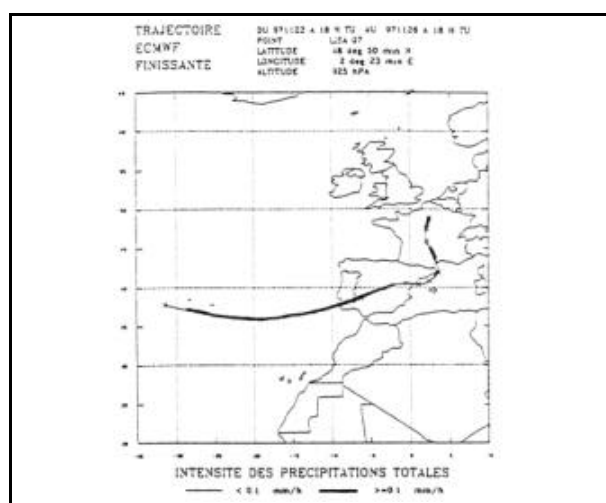


Fig. IV.16 : Rétrotrajectoire des masses d'air à 925 hPa associée au filtre N24

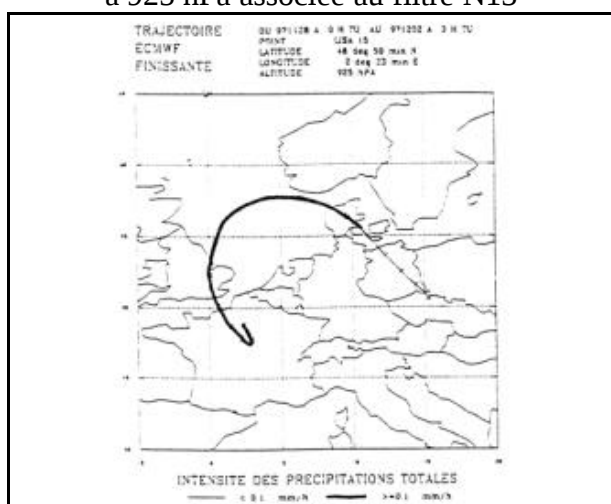


Fig. IV.17 : Rétrotrajectoire des masses d'air à 925 hPa associée au filtre N40

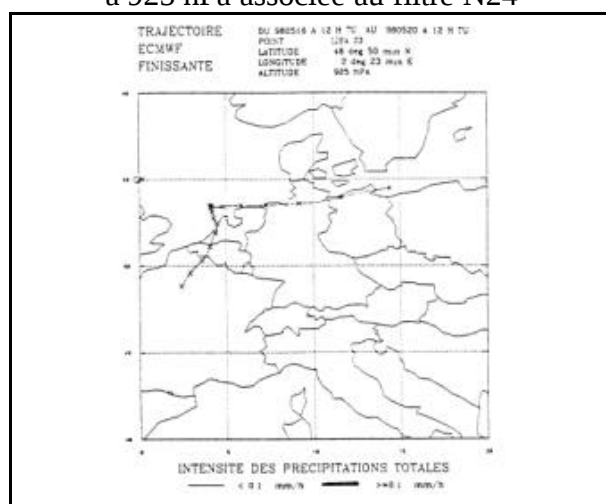


Fig. IV.18 : Rétrotrajectoire des masses d'air à 925 hPa associée au filtre M1

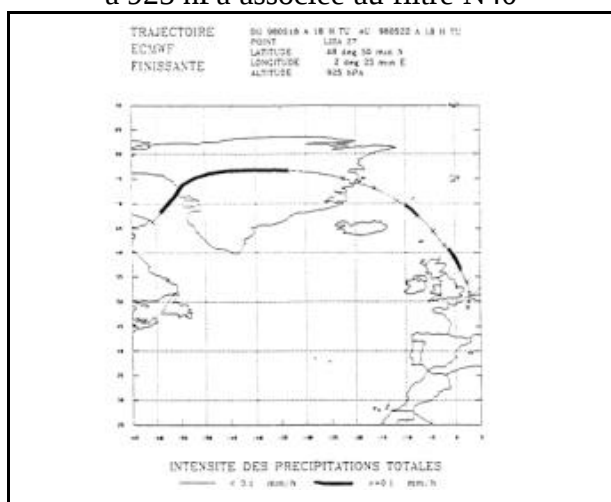


Fig. IV.19 : Rétrotrajectoire des masses d'air à 925 hPa associée au filtre M8

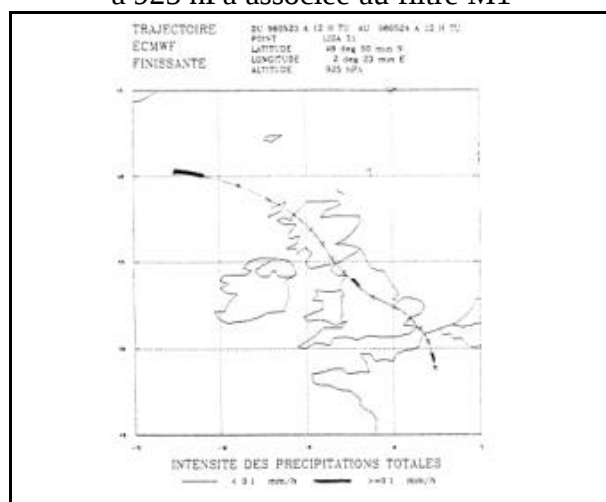


Fig. IV.20 : Rétrotrajectoire des masses d'air à 925 hPa associée au filtre M13

La rétrotrajectoire associée au filtre M1 (Fig. IV.18) indique un long survol de terres (Pologne, Allemagne, Pays-Bas, Belgique et France). Ainsi, la rétrotrajectoire permet d'expliquer pourquoi le filtre M1 est très chargé en particules terrigènes/anthropiques.

La Fig. IV.19 montre que la masse d'air provient de très loin avec un large survol du Groenland et de l'océan glacial Arctique, régions très faiblement polluées. Ceci explique pourquoi le filtre M8 est riche en sels marins et pauvre en particules anthropiques.

Enfin, la dernière rétrotrajectoire des masses d'air (Fig. IV.20) indique un large survol des Îles Britanniques, régions fortement émettrices de pollution ce qui explique pourquoi le filtre M13 est très riche en soufre et en particules anthropiques carbonées.

IV.4.3 Comparaison entre les compositions chimiques globale et particulaire

IV.4.3.1 Comparaison entre l'étude globale (SFX) et l'étude particulaire (MEAB) des filtres d'air

Si l'on considère la répartition des espèces pour les particules de taille supérieure au micron sur chacun des 6 filtres étudiés (Cf. Fig. IV.21-a), on remarque une adéquation entre cette répartition et l'élément majoritaire contenu sur ces filtres (obtenu par analyse par SFX) (remarque : on a subdivisé la catégorie particules carbonées en deux sous-catégories selon la présence ou non de soufre).

En effet, si l'on considère la proportion des éléments Na, Al+Si+Ca, S, Cl et Fe sur les 6 filtres étudiés par MEAB (Cf. Fig. IV.21-b), on remarque une bonne adéquation entre la proportion des différentes catégories obtenues par l'analyse par MEAB des particules de taille supérieure au micron et celle des éléments obtenus par l'analyse par SFX.

Le carbone-suie n'a pas été retenu du fait du manque de données pour les filtres N24 et N40.

On observe ainsi que :

- les particules d'origine marine, portées par le filtre M8, correspondent aux plus fortes teneurs en sodium et chlore.
- les particules terrigènes/anthropiques (filtre M1) sont sur le filtre le plus riche en Al+Si+Ca.
- les particules métalliques correspondent aux filtres N13, N24 et N40, les plus riches en fer.

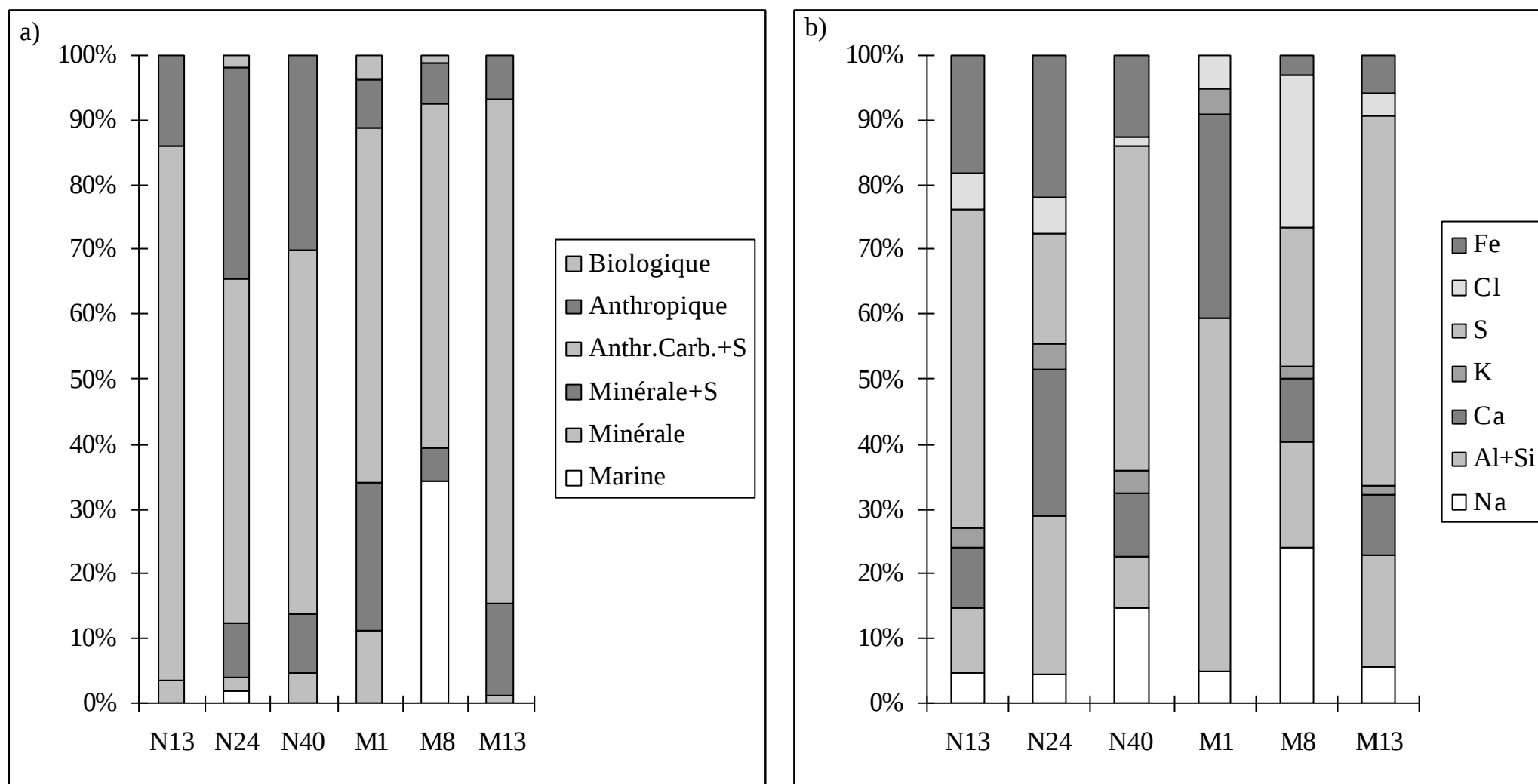


Fig. IV.21 : a) : répartition des particules observées par MEAB sur les filtres d'air en fonction de leur type, b) : composition chimique globale (SFX) des filtres étudiés par MEAB

- les deux filtres les plus riches en particules soufrées sont également ceux qui contiennent le plus de soufre (N13 et M13)

Cette adéquation nous permet d'associer l'élément analysé globalement par SFX à un ou plusieurs types de particules porteuses de cet élément.

IV.4.3.2 Particules et éléments chimiques

Nous n'allons nous intéresser qu'à certains éléments considérés lors de l'étude de l'altération des verres anciens et des verres modèles : sodium, calcium, potassium et fer.

Les particules porteuses de soufre et de carbone seront étudiées ultérieurement (Cf. les parties consacrées au soufre et au carbone-suie).

Tous ces éléments sont portés par des particules dont la taille est supérieure au micron ce qui suggère des apports essentiellement locaux (sauf pour les apports marins).

- *Les apports en sodium*

Le filtre M8 est le filtre le plus riche en particules d'origine marine et c'est également le filtre le plus riche en Na+Cl. Ces particules marines sont essentiellement constituées de halite ainsi que de particules marines ayant réagi avec des polluants atmosphériques. Paris étant situé assez loin de la mer, il est évident que les masses d'air marines ont évolué au cours du trajet et d'ailleurs ces particules contiennent fréquemment des traces de soufre. Ces apports restent faibles, le sodium est un élément mineur de l'atmosphère parisienne. Il est à noter qu'il existe d'autres sources possibles de halite telles que les usines d'incinération d'ordures ménagères qui produisent du chlore mais également du sodium (Mamane 1988).

- *Les apports en calcium*

Ces apports, fortement liés aux apports en aluminium, sont constitués essentiellement de particules de calcite et de gypse. Ces apports restent faibles également puisque le calcium n'est lui aussi qu'un élément mineur de l'atmosphère parisienne.

- *Les apports en potassium*

On a vu que cet élément a une source terrigène/anthropique et une source anthropique. Ces teneurs sont faibles (élément trace). Seules les particules terrigènes/anthropiques porteuses de cet élément ont été identifiées, ce sont essentiellement des particules aluminosilicatées.

- *Les apports en fer*

Cet élément, essentiellement d'origine anthropique, se trouve porté par des débris métalliques, accompagnés souvent par d'autres métaux tels que le manganèse ou le cuivre.

IV.4.4 Conclusion

L'étude des deux campagnes de prélèvements effectuées en novembre 1997 et en mai 1998 ont permis de dégager quelques traits importants de l'atmosphère parisienne. L'étude par SFX et par aethalométrie de la composition chimique élémentaire de l'aérosol particulaire a permis, en corrélation avec les données météorologiques, de mieux comprendre les différents apports possibles des éléments considérés.

On s'est attaché à caractériser les éléments pouvant intervenir dans le processus d'altération des verres anciens ou des verres modèles. L'étude a porté sur les apports en calcium, en sodium, en potassium et en fer ainsi que sur les éléments qui leur sont associés. Une étude plus précise du soufre (sous forme particulaire et gazeuse) et du carbone-suie est menée ci-dessous.

L'étude par MEAB de quelques filtres a permis de caractériser la morphologie, la granulométrie et parfois la minéralogie des particules porteuses des éléments considérés. Elle a permis également de préciser par quelle fraction de l'aérosol s'effectuent les apports en éléments. Les chapitres VI et VII vont nous permettre de mettre en évidence l'impact de cet aérosol sur le matériau verre.

IV.5 LE SOUFRE

Dans cette partie, nous allons étudier plus particulièrement l'élément soufre (sous forme particulaire et gazeuse).

IV.5.1 Les composés soufrés

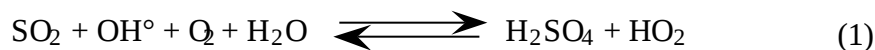
Le soufre est produit par de nombreuses sources naturelles ou anthropiques. Parmi les sources naturelles, les deux plus importantes sont les océans et les volcans. Les océans émettent principalement du sulfure de diméthyle (DMS : CH_3SCH_3) qui est produit par l'activité biologique du phyto-plancton. Le DMS peut alors se photo-oxyder en acide méthane sulfonique et en dioxyde de soufre (Bates *et al.* 1992, Pacyna 1994). Les volcans émettent principalement du dioxyde de soufre.

L'activité humaine entraîne elle aussi l'émission d'importantes quantités de soufre, principalement sous forme de dioxyde de soufre (SO₂). La source d'émission la plus importante est la combustion des hydrocarbures qui contiennent tous plus ou moins de soufre. Certaines industries métallurgiques ou la fabrication de la pâte à papier sont également des sources de composés soufrés.

Une fois émis dans l'atmosphère, le dioxyde de soufre peut réagir avec de nombreux composés et engendrer des sulfates.

De très nombreuses études ont été menées sur les différents processus d'oxydation du soufre. Il existe différentes voies d'oxydation du SO₂ : l'oxydation en phase homogène (en phase gazeuse) ou en phase hétérogène (en phase liquide ou à la surface de solides) (Möller 1980, Seigneur et Saxena 1988).

- *L'oxydation en phase gazeuse* peut s'effectuer selon 3 mécanismes principaux : l'oxydation par des radicaux libres formés photochimiquement, l'oxydation par des produits intermédiaires de réactions thermiques et l'oxydation directe par photo-oxydation. Le mécanisme prépondérant est celui de l'oxydation du SO₂ par les radicaux OH° (Eq. 1). D'autres molécules formées photochimiquement peuvent également intervenir de façon significative : HO₂ et CH₃CO₂ (Calvert *et al.* 1978, Eggleton et Cox 1978, Altshuller 1979).



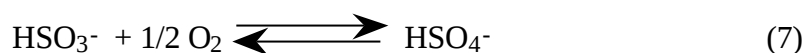
La faible pression de vapeur de l'acide sulfurique fait qu'il a tendance à coaguler, on le retrouve alors dans la fraction fine de l'aérosol (Kulmala *et al.* 1995). De plus, ce composé étant déliquescent, il se retrouve rapidement sous forme liquide (Charlson *et al.* 1978).

- *L'oxydation en phase aqueuse* a été très largement étudiée. L'oxydation du SO₂ en H₂SO₄ peut s'effectuer selon 3 mécanismes principaux (Möller 1980, Seigneur et Saxena 1988) selon les conditions : oxydation par H₂O₂ (Calvert *et al.* 1985), par O₃ (Larson et Harrison 1977), ou par O₂ en présence d'ions métalliques Mn²⁺ ou Fe²⁺ (Barrie et Georghiou 1976, Grgic *et al.* 1991).

Les réactions s'effectuent en deux étapes : tout d'abord la dissolution du SO₂ dans la phase aqueuse puis son oxydation. Lorsqu'il est dissous, le SO₂ est en équilibre avec les deux espèces HSO₃⁻ (ion sulfite) et SO₃²⁻ (ion bisulfite) (Eq. 2, 3 et 4), cet équilibre dépend fortement du pH de la solution puisqu'à pH acide, la solubilité du SO₂ décroît très fortement. Puis l'oxydation proprement dite se produit (Eq. 5, 6 et 7).

L'importance relative de ces trois mécanismes dépend de la composition de l'atmosphère et de la phase aqueuse (Hegg et Hobs 1978). Le mécanisme prépondérant dépend en particulier du pH de la solution. Pour des pH acides, le SO₂ est oxydé principalement par le peroxyde d'oxygène H₂O₂.

En milieu neutre ou légèrement basique, l'ozone est l'oxydant principal (Penkett *et al.* 1979, Calvert *et al.* 1985, Nahir et Dawson 1987).



- L'oxydation en phase hétérogène solide-liquide peut s'effectuer sur certaines surfaces. Cette oxydation peut se produire surtout sur des particules de suies, des cendres volantes, des particules de poussière, des oxydes de fer, de manganèse (Novakov *et al.* 1974, Barbaray *et al.* 1977, Haury *et al.* 1978, Chang *et al.* 1981, Benner *et al.* 1982, Mamane et Gottlieb 1989, De Santis et Allegrini 1992, Grgic *et al.* 1992, Grgic *et al.* 1993).

L'oxydation se fait en partie grâce aux catalyseurs contenus dans les particules. Le taux d'oxydation dépend de la surface spécifique des particules, de leur quantité, de l'humidité relative et de la température. Le taux d'oxydation peut être fortement augmenté en présence de NO₂ (Britton et Clarke 1980, Cofer *et al.* 1980, De Santis et Allegrini 1992) ou de O₃ (Cofer *et al.* 1981, Cofer *et al.* 1984).

Ce mécanisme d'oxydation peut être significatif dans les panaches de fumées des centrales thermiques (Forrest et Newman 1977, Dittenhoffer et de Pena 1978).

La prépondérance d'un des trois mécanismes d'oxydation (en phase homogène ou hétérogène) dépend également des conditions environnementales (Middleton *et al.* 1980, Saxena et Seigneur 1987, Eatough *et al.* 1994). Dans des situations de forte insolation, par temps sec, ou sur des sites ponctuels à fortes teneurs en SO₂ tels que les cheminées des centrales thermiques (Roberts et Williams 1979), l'oxydation en phase gazeuse sera importante. Lors d'une journée normale, l'oxydation se fera plutôt en phase aqueuse, grâce à H₂O₂ pour des milieux plutôt acides ou à O₃ pour des milieux neutres ou légèrement basiques. Pendant la nuit, le mécanisme d'oxydation par O₂ en présence de catalyseur peut devenir significatif (Middleton *et al.* 1980, Saxena et Seigneur 1987), de même que l'oxydation en surface des particules (Mészáros et Mészáros 1989). Pourtant, d'une façon générale, l'oxydation en phase hétérogène à la surface de solides reste un mécanisme très minoritaire sauf près des sources de panaches de fumées.

Ces différentes voies d'oxydation entraînent la formation de composés très divers : acide sulfurique (H_2SO_4), sulfates d'ammonium (NH_4HSO_4 , letovicite $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, mascagnite $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), sulfate de calcium, sulfates de sodium... (Charlson *et al.* 1978). Ces composés se trouvent dans la fraction submicronique de l'aérosol, principalement entre 0,1 et 1 μm (Witby 1978). Ces composés soufrés disparaissent de l'atmosphère par dépôt sec (SO_2 , sulfates...) et par dépôt humide (sulfates).

IV.5.2 Le dioxyde de soufre dans l'atmosphère parisienne

Le dioxyde de soufre est principalement produit par la combustion d'hydrocarbures contenant du soufre. D'énormes efforts de désulfurisation ont été effectués dans les années 80 ce qui a entraîné la forte baisse des émissions. A l'heure actuelle, dans une ville, les principales émissions sont dues au chauffage urbain (Canh 1987, Gally *et al.* 1991).

IV.5.2.1 Variations des teneurs en dioxyde de soufre au cours de la période d'exposition des verres modèles

Les valeurs moyennes quotidiennes des teneurs en SO_2 sont représentées Fig. IV.22 ainsi que les teneurs en ozone.

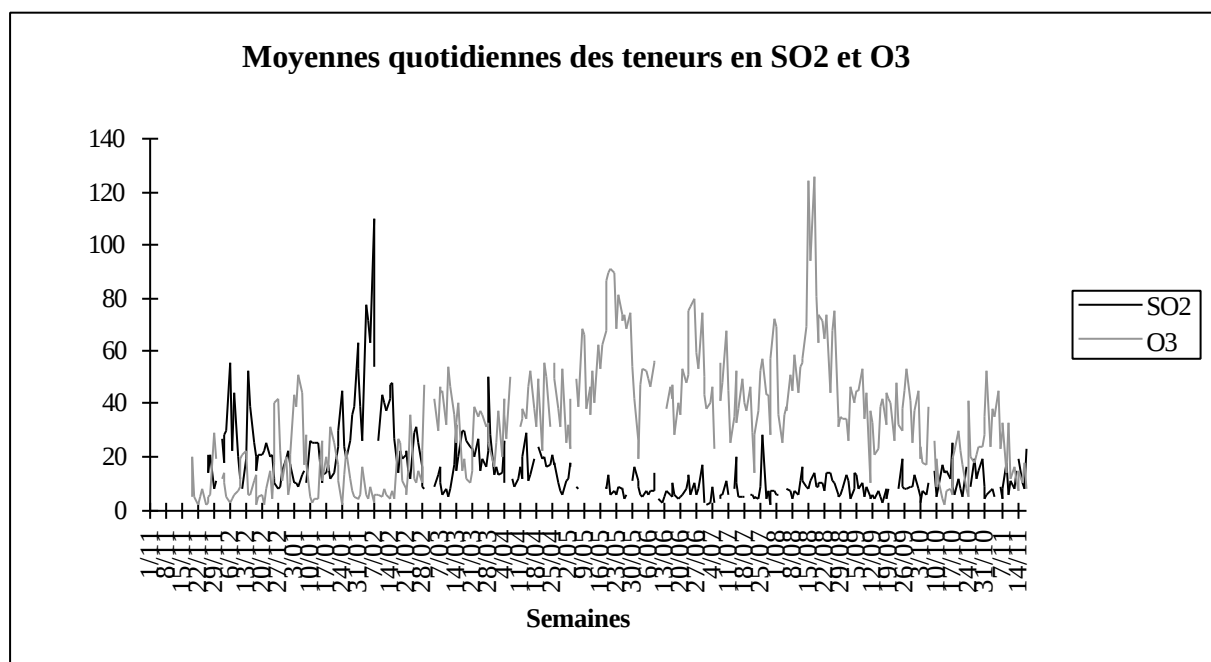


Fig. IV.22 : Moyennes quotidiennes des teneurs en SO_2 et en O_3 mesurées entre le 19/11/97 et le 18/11/98 à la Tour Saint Jacques (Airparif)

Les teneurs en dioxyde de soufre sont plus importantes en hiver qu'en été (Cf. IV.2.3.2).

Ces teneurs sont légèrement anti-corrélées avec la température, ce qui correspond à la hausse des émissions en hiver liée à des conditions climatiques défavorables.

Ces teneurs sont également corrélées avec les variations des teneurs en Fumées Noires ($r^2 = 0,53$) et avec les teneurs en NO_x ($r^2 = 0,60$) (Fig. IV.27). Ceci correspond à la fois à des sources communes (chauffage urbain) ainsi qu'à des comportements similaires (hausse des émissions en hiver).

Ces teneurs ont un comportement inverse des teneurs en ozone où l'on remarque de très fortes teneurs en été. Ceci découle du mode photochimique de production de l'ozone favorisé en été, du fait que l'ozone favorise l'oxydation du dioxyde de soufre et du fait que le dioxyde de soufre est produit en majorité l'hiver où les conditions environnementales favorisent son accumulation.

L'étude précise menée sur les deux périodes de prélèvements permet d'affiner les sources en dioxyde de soufre à Paris.

IV.5.2.2 Variations des teneurs en dioxyde de soufre au cours des campagnes de prélèvements

Les médianes (= moyennes géométriques) actuelles sur les deux périodes de prélèvements sont de $17,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($22,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour la moyenne arithmétique) pour novembre 97 et de $6,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($7,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour la moyenne arithmétique) pour mai 98. Les teneurs sont plus élevées en novembre qu'en mai (Dod *et al.* 1986, Gally *et al.* 1991). Ces valeurs sont relativement faibles lorsqu'on les compare avec celles d'autres sites urbains ce qui indique que la pollution soufrée à Paris reste relativement peu importante (Cf. Tab. IV.6). Ces teneurs sont supérieures aux teneurs en soufre particulaire.

La variation des teneurs en dioxyde de soufre, moyennées sur les intervalles de prélèvements d'air, est représentée Fig. IV.23-a et IV.23-e. On observe la présence d'une teneur de fond en SO_2 de l'ordre de $13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en novembre et de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en mai à laquelle se superposent des pics de forte intensité, surtout au mois de novembre.

On ne retrouve pas tout à fait les corrélations observées pour les variations quotidiennes. Les teneurs en SO_2 ne sont pas corrélées avec la température lorsque l'on considère chaque période individuellement. Les teneurs en dioxyde de soufre sont corrélées aux teneurs en carbone-suie mais uniquement sur la période de novembre ($r^2 = 0,45$ en novembre) (Fig. IV.23-c et IV.23-g).

Auteur	Villes	Dates	Teneurs ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Ce travail	Paris, France	18/11/97-3/12/97	17,4
		20/05/98-3/06/98	6,2
Derbez 1999	Tours, France	3/12/1994-16/12/1994	3,6
Pinto <i>et al.</i> 1998	Teplice République Tchèque	02/1992-03/1992	135
		05/1992-07/1992	31,1
		01/1993-03/1993	153
	Prachatice République Tchèque	01/1993-03/1993	29,0
		05/1993-08/1993	4,4
Bannery 1997	Arles, France	19/07/93-16/08/93	8
		27/01/94-25/02/94	12,5
Flori 1993	Tours, France	6/11/1992-23/11/1992	4,9
Eggleston <i>et al.</i> 1992	Londres, RU	1983	64
Nicholson et Davies 1990	Norwich, RU	06/1979-03/1980	16,2
Van Borm <i>et al.</i> 1989	Antwerp, Belgique	04/1984-03/1985	67
De Koning <i>et al.</i> 1986	Tokyo, Japon	1980	55 (ma), 51 (mg)
Willison <i>et al.</i> 1985	Leeds, RU	10/82-09/83	53

Tab. IV.6 : Teneurs en SO_2 de différents sites urbains

Les apports en SO_2 s'effectuent principalement par le sud-est (dir. : 140-150) et par le nord pour les pics, alors qu'il n'y a pas de direction particulière pour l'origine du bruit de fond au mois de novembre (Fig. IV.23-b). Pour le mois de mai, on n'observe pas d'origine particulière pour les apports, sauf pour le pic le plus important, en direction du nord-ouest (dir. : 300°) (Fig. IV.23-f).

Lorsque l'on considère la vitesse des vents, on ne remarque pas de tendance particulière. Les teneurs en SO_2 en sont indépendantes.

Si l'on étudie plus précisément les variations des teneurs en dioxyde de soufre on constate :

- Les pics observés en novembre coïncident parfois avec des conditions climatiques défavorables. Ceci est particulièrement visible pour le premier grand pic du 23/11 au matin, le pic du 25/11 le matin et l'après-midi, du 26/11 le matin et l'après-midi. Lors de ces événements, les émissions s'accumulent sans pouvoir se dissiper ce qui entraîne une forte hausse des teneurs. Ces pics sont également liés à une direction des vents particulière : le sud-est. On a donc à la fois une hausse des apports et une accumulation des polluants ce qui se traduit par des pics de forte intensité.

- Les autres pics se caractérisent par des apports venant du nord (pic du 22/11 après-midi, du 2/12) ou du sud (1/12 matin et après-midi) ce qui indique des sources particulières importantes.

- Les pics observés en mai ne présentent pas de caractéristique particulière. Les apports s'effectuent en provenance du nord-est (pic du 20/05 au matin), du nord-ouest (pic du 21/05 au matin, du 25/05 au matin et du 25/05 pendant la nuit), ou du sud-est (pic du 1/06 au matin). Ces pics sont liés à des apports ponctuels plutôt qu'à des conditions climatiques particulières.

Dioxyde de soufre

Novembre 1997

Mai 1998

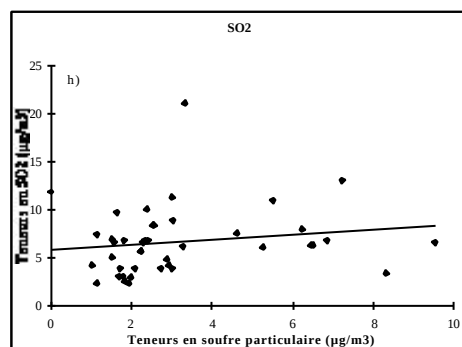
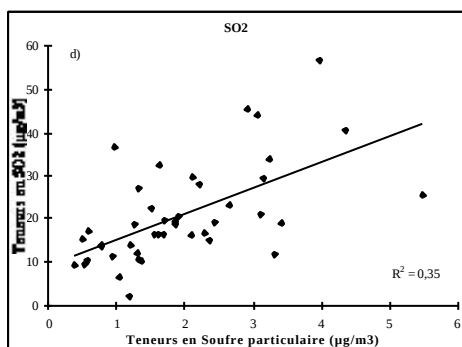
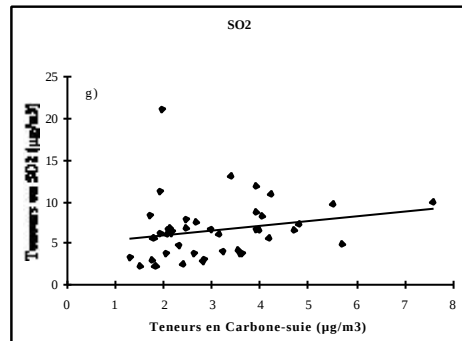
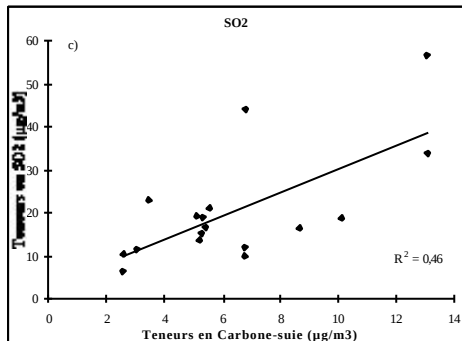
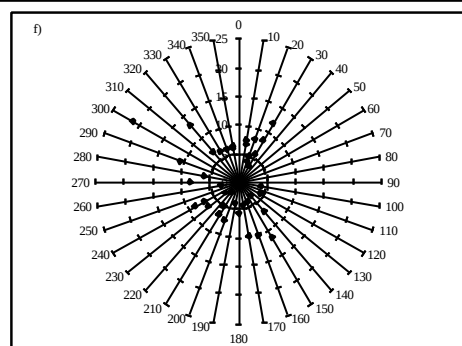
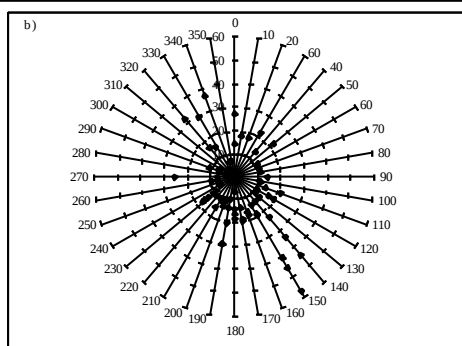
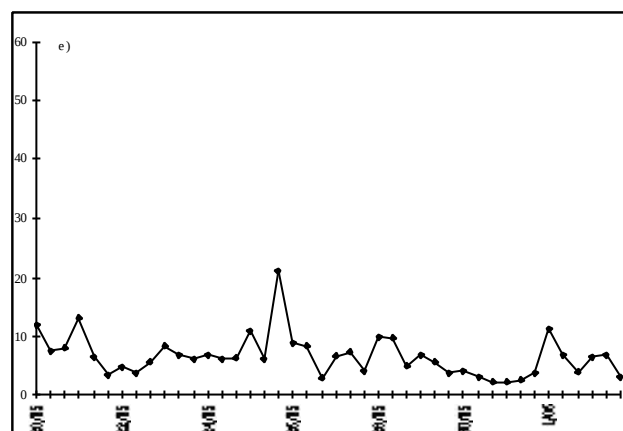
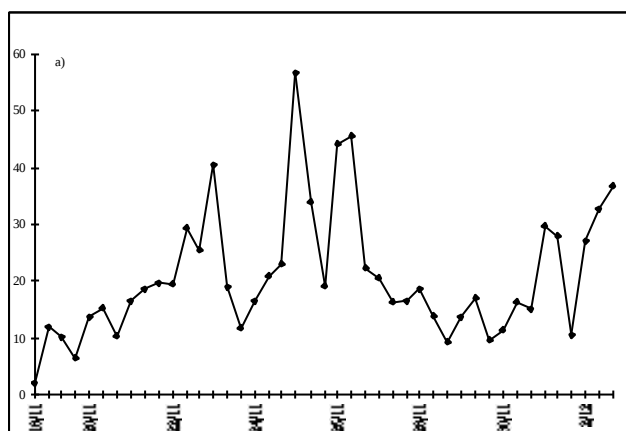


Fig. IV.23 : Variation des teneurs en dioxyde de soufre ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en novembre et mai (a, e) (moyennées sur les intervalles de prélèvements d'air), variation en fonction de la direction des vents (b, f), en fonction de la vitesse des vents (m/s) (c, g) et en fonction des teneurs en carbone-suie ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (d, h)

Les variations jour/nuit des teneurs en SO₂ sont nettement marquées en novembre. Ceci est dû à une réduction des émissions pendant la nuit, quelles soient industrielles ou domestiques (Gally *et al.* 1991).

En mai, les variations entre les trois périodes de la journée sont moins marquées. De plus, le pic le plus important a lieu dans la nuit du 25/05 au 26/05, en provenance du nord-ouest (dir. : 300°).

IV.5.2.3 Conclusion et remarque à l'étude du dioxyde de soufre

D'après ce qui précède on peut donc dire que les teneurs en SO₂ à Paris sont liées à la fois à une émission locale constante quelle que soit la direction ou la vitesse des vents, assez importante en novembre du fait du chauffage urbain, à laquelle se superposent des apports plus lointains ponctuels provenant principalement du sud-est, en novembre, et du nord-ouest, en mai.

Les sources proches situées au sud-est sont l'usine d'incinération des ordures ménagères (UIOM) d'Ivry sur Seine, la centrale thermique d'EDF de Vitry sur Seine et la chaufferie CPCU d'Ivry sur Seine (Airparif 1995b). Une source possible en direction du nord-ouest est l'UIOM de Saint-Ouen. Des sources plus lointaines sont également possibles avec l'arrivée de masses d'air polluées ayant survolé des régions fortement industrialisées (comme la Grande Bretagne, par exemple). Les faiblesses des teneurs de fond en mai peuvent être dues à la fois à une diminution des émissions et à une consommation de SO₂ par oxydation et formation de soufre particulaire.

Il est à noter la relation particulière entre le SO₂ et les teneurs en aluminium au mois de novembre. En effet, lorsque l'on compare les variations de ces deux composés (Cf. Fig. IV.8-a et IV.21), on remarque les mêmes variations matin-après-midi-nuit, les mêmes pics (sauf pour le 23/11 matin et le 2/12 après-midi où l'on a un pic de SO₂ sans pic d'aluminium) avec une corrélation entre les variations de $r^2 = 0,69$ ($r^2 = 0,83$ sans les deux points précédemment cités). Il n'y a pas de relation entre ces deux composés en mai. Ceci ne semble pas du tout correspondre à une source commune mais plutôt à un comportement similaire. En effet, au cours de l'étude sur l'ensemble des éléments analysés, il apparaît un comportement global semblable pour trois forts apports, les 25/11 matin et après-midi, les 26/11 matin et après-midi et les 1/12 matin et après-midi, qui sont communs à l'ensemble des éléments. Sur ces périodes, les vents sont moyens (13,8 km/h) mais ils proviennent tous de la même direction sud-est et sud (140°, 150° et 190°), les températures moyennes (9,5°C), l'humidité relative faible par rapport à la période de prélèvement (71,7%). On observe quelques périodes d'inversion de température au cours des nuits précédant ces épisodes. Ainsi, les conditions climatiques sont favorables à l'accumulation des polluants avant mais pas particulièrement pendant ces épisodes. Les conditions sont favorables à une importante mise en suspension des particules (vents moyens et humidités relatives faibles). Les apports sont à la fois lointains et locaux selon les

éléments considérés. On a donc la superposition de plusieurs phénomènes dominés surtout par de forts apports lointains (terrigenes, marins) et proches (anthropiques) concomitants avec une masse d'air très chargée en tous types d'aérosol. En mai, les conditions climatiques sont très différentes et n'entraînent pas l'apparition de tels épisodes.

IV.5.3 Le soufre particulaire dans l'aérosol parisien

IV.5.3.1 Evolution des teneurs en soufre particulaire au cours des campagnes de prélèvements

Le soufre est le deuxième élément le plus important de l'aérosol particulaire parisien après le carbone-suie (Cf. IV.3.1). Il est principalement d'origine anthropique (Cf. IV.3.2), sa part marine étant très faible (entre 1 et 3,6%).

Les teneurs en soufre particulaire sont plus importantes, en moyenne, au mois de mai ($2,38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ contre $1,77 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en novembre).

Lorsque l'on considère les variations temporelles du soufre en excès (Fig. IV.24-a et IV.24-e), on constate qu'elles sont complètement différentes de celles des autres éléments étudiés précédemment.

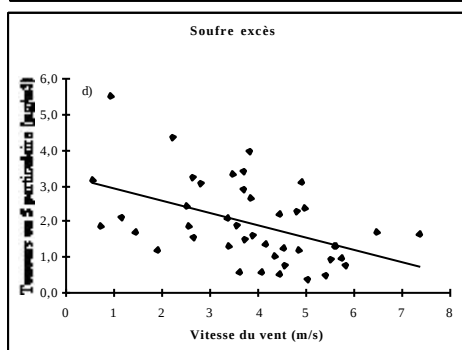
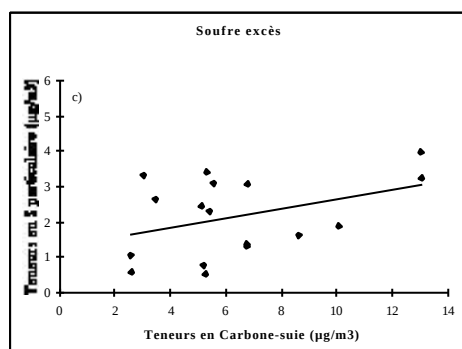
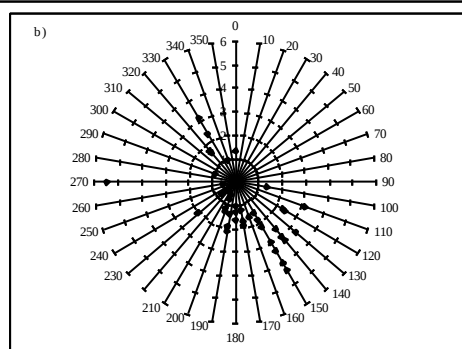
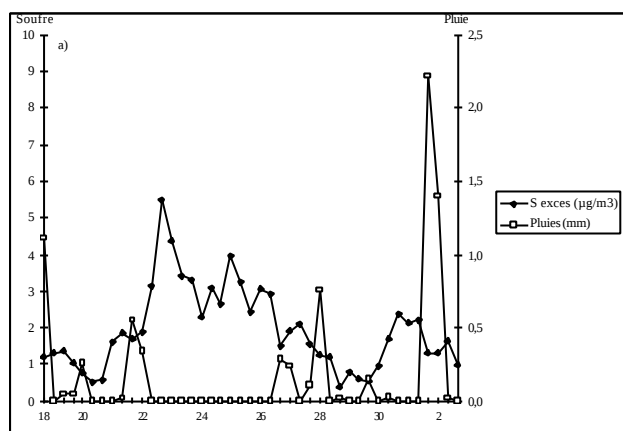
Pour le mois de novembre, les teneurs sont très variables d'un jour à l'autre, on observe soit des « pics » de teneur moyenne de l'ordre de $1-2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, soit des pics de plus forte intensité. En mai on observe un bruit de fond plus ou moins constant ($2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) auquel se superposent des pics de forte intensité. Les pics de soufre sont liés soit à une hausse brutale des apports, soit à des conditions climatiques défavorables, soit aux deux phénomènes s'ils sont concomitants.

Le soufre particulaire est corrélé au dioxyde de soufre en novembre ($r^2 = 0,35$) alors que ce n'est plus le cas en mai ($r^2 = 0,02$) (Fig. IV.23-d et IV.23-h). On remarque une très légère corrélation du soufre particulaire avec le carbone-suie pour le mois de novembre, et une très légère anti-corrélation en mai (Fig. IV.24-c et IV.24-g). On observe une très légère anti-corrélation en novembre avec la température mais aucune corrélation en mai. Le soufre particulaire n'est pas corrélé avec la variation d'humidité relative.

Les quantités de soufre particulaire sont liées également aux teneurs en ozone. Lorsque l'on étudie l'évolution quotidienne des teneurs moyennes en soufre particulaire (moyenne géométrique sur trois filtres) en fonction des teneurs moyennes quotidiennes en ozone (Fig. IV.25), on remarque qu'elles augmentent fortement lorsque les teneurs en ozone augmentent. Ceci traduit la formation de soufre particulaire par photo-oxydation.

Soufre particulaire

Novembre 1997



Mai 1998

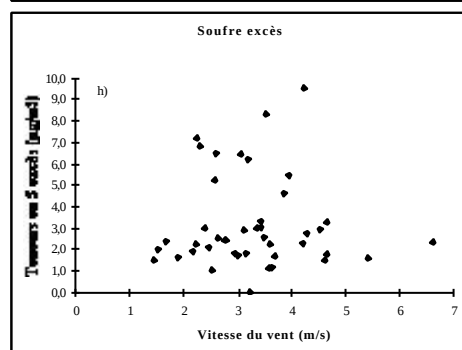
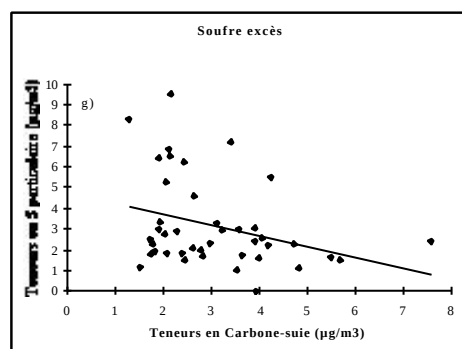
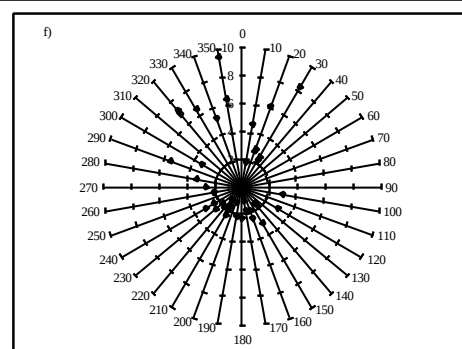
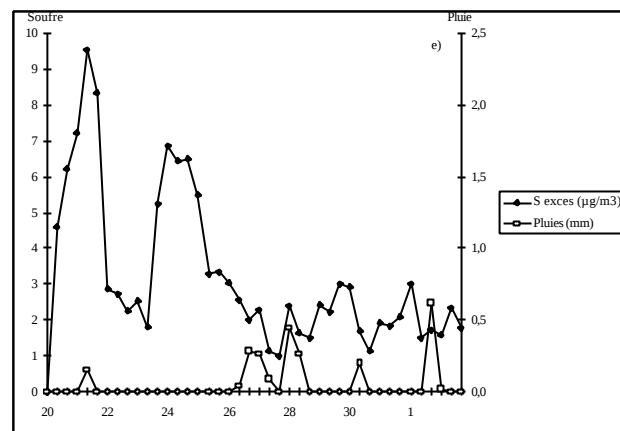


Fig. IV.24 : Variation des teneurs en soufre particulaire ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) et des pluies en novembre et mai (a, d), variations selon la direction des vents (b, e), selon les teneurs en carbone-suie ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (c, g) et selon la vitesse des vents (m/s) (d, h)

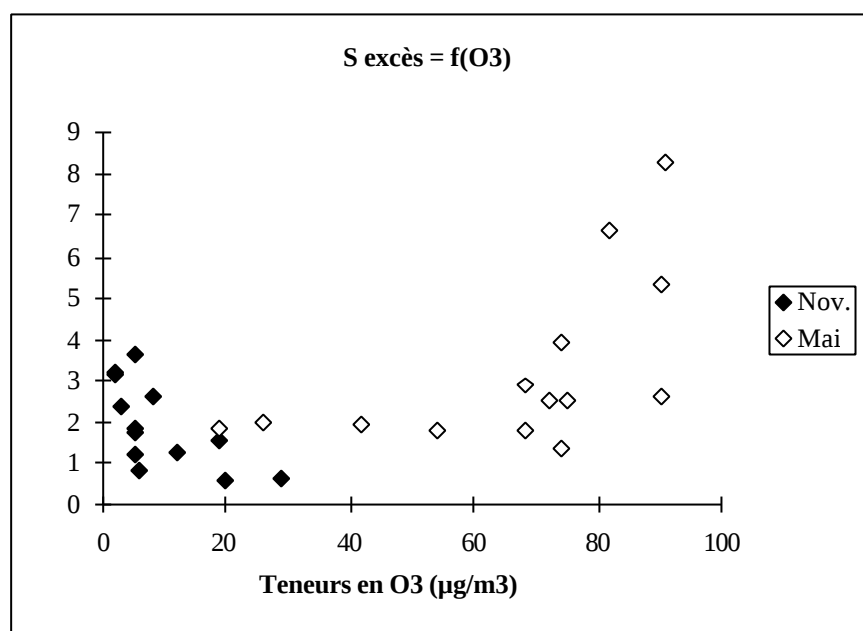


Fig. IV.25 : Variations des teneurs moyennes quotidiennes en soufre particulaire en excès ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en fonction des teneurs moyennes quotidiennes en ozone ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Lorsque l'on considère l'origine des apports en soufre, on constate qu'ils se font par le sud-est (dir. : 110° - 150°), l'ouest (270°) et le nord (330°) en novembre et par le nord (dir. : 320° - 30°) en mai (Fig. IV.24-b et IV.24-f). Les origines de ces sources sont semblables, en novembre, à celles du dioxyde de soufre, mais elles diffèrent en mai.

Par ailleurs, les teneurs en soufre augmentent en novembre lorsque la vitesse du vent diminue, ce qui indique une source locale de pollution. Au mois de mai, les sources sont plus lointaines.

Lorsque l'on se penche plus précisément sur les variations des teneurs en soufre particulaire, on constate (Fig. IV.24-a et -e) :

En novembre :

- Le début des prélèvements montre déjà la présence d'un apport moyen dans la nuit du 18/11 et le 19/11 toute la journée. Cet apport est surtout caractérisé par des vents de secteur sud, de vitesses moyennes, ce qui semble indiquer une source assez proche. Il se dissipe à partir du 20/11 avec des vents de vitesse plus élevée et des événements pluvieux.
- Lors du premier pic important en soufre du mois de novembre, qui a lieu le 22/11 après-midi, les conditions climatiques ne semblent pas mauvaises (températures pas trop faibles, pas d'inversion) bien que le vent indique une direction particulière (270°). Ce pic est donc dû à une hausse des apports locaux.
- Les teneurs en soufre restent ensuite élevées jusqu'au 26/11 après-midi. L'importance de ces teneurs découle à la fois de conditions climatiques favorisant la stagnation de la masse d'air (période importante d'inversion de température dans la journée du 23/11) et des faibles températures et donc sûrement d'une augmentation des émissions liées au

chauffage urbain. De plus, les vents proviennent tous de la même direction : sud-est. La fin de cette période est marquée par des événements pluvieux.

- Puis les teneurs restent moyennes jusqu'à la baisse du 28/11 pendant la nuit et du 29/11. Cette période correspond encore à des apports de secteur sud. La baisse des teneurs est, là encore, marquée par des événements pluvieux.

- La hausse des teneurs observées dans la nuit du 30/11 au 1/12 est liée à une baisse brutale des températures et donc à une hausse des émissions de chauffage.

En mai :

- Le premier pic observé au mois de mai est extrêmement intense et se prolonge sur deux jours. Les températures observées sur ces deux jours varient entre 14,3 et 25°C et sont donc assez élevées pendant la journée. De plus l'insolation pendant ces deux jours est très importante, surtout le 20/05 où il a fait très beau toute la journée. Enfin, le vent est orienté au nord. Tout ceci indique à la fois un apport privilégié en soufre en provenance du nord lié à des conditions météorologiques favorables à la formation photochimique de soufre particulaire. La dissipation du pic reste difficilement explicable puisque les vents locaux gardent la même orientation et la même vitesse. Peut-être l'événement pluvieux du 21/05 après-midi a-t-il assaini l'atmosphère ou bien la masse d'air a-t-elle une autre origine. Un deuxième pic de pollution est observé entre le 23/05 au soir et le 25/05 au matin. Le 23 mai est une journée très ensoleillée. La masse d'air provient du nord-nord-est (320°-350°). Les mêmes conditions que précédemment sont réunies ce qui conduit aux mêmes résultats.

- Les masses d'air s'orientent à l'ouest et ont des vitesses plus importantes à partir du 25/05, les conditions d'ensoleillement se dégradent ce qui conduit à une diminution des teneurs en soufre.

- La chute des teneurs le 26/05 au soir et le 27/05 sont liées à des événements pluvieux, de même que le 30/05 sans qu'il soit pourtant réellement possible de généraliser ce phénomène.

A part quelques exceptions, les teneurs en soufre particulaire sont plus faibles la nuit en novembre alors que pour le mois de mai, les teneurs de nuit sont proches de celles de l'après-midi et sont souvent élevées. Cette tendance se traduit par une légère anti-corrélation entre les teneurs en soufre particulaire et la température en novembre ($r^2 = 0,30$ pour l'ensemble des points où la vitesse du vent est inférieure à 5,5 m/s). Les teneurs en soufre particulaire ne dépendent pas de l'humidité relative ambiante, que ce soit en novembre ou en mai, ce n'est donc pas un facteur limitant la production de soufre particulaire (oxydation phase hétérogène liquide-vapeur).

IV.5.3.2 Particules porteuses de soufre

L'étude par microscopie menée au IV.4 permet de caractériser les particules porteuses de soufre.

On observe plusieurs types de particules vectrices de soufre de taille supérieure au micron : les particules carbonées et soufrées (amas, particules autres), les particules soufrées (vésicules) et les particules terrigènes/anthropiques soufrées.

Les particules carbonées et soufrées se retrouvent sur tous les filtres étudiés. Elles peuvent même y être majoritaires comme sur le filtre M13. Elles sont associées à de fortes teneurs en particules carbonées (comme sur le filtre N13). Les amas forment souvent la majorité de ces particules (N13, N24, N40 et M8). Les particules autres peuvent être également en quantités importantes (M1).

Les vésicules peuvent parfois être majoritaires (M13) et être, ainsi, d'importants vecteurs de soufre (la concentration en soufre particulaire du filtre M13 vaut $6,89 \mu\text{g}/\text{m}^3$ contre $5,53 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le filtre N13 qui possède pourtant une charge plus importante en particules).

Les particules terrigènes/anthropiques soufrées peuvent être des vecteurs non négligeables de soufre (M1 et M13) surtout si l'on considère la taille assez élevée de ces particules.

Les apports en soufre par la fraction supermicronique de l'aérosol parisien peuvent s'effectuer grâce à plusieurs vecteurs selon les conditions environnementales (par les amas carbonés ou par les vésicules soufrées).

Les particules de taille inférieure au micron forment l'essentiel, en nombre, de l'aérosol particulaire. Une grande partie de ces particules contient du soufre (Fig. IV.26). Il est important de noter qu'elles représentent un tiers des particules sur le filtre N40, qui correspond à l'aérosol de fond à Paris. Elles peuvent ainsi être d'importants vecteurs de soufre.

Les particules porteuses de soufre peuvent être majoritaires sur certains filtres (M13) mais il faut également tenir compte de la charge du filtre qui peut être importante. L'apport en soufre pourra ainsi être important, même s'il y a relativement peu de particules porteuses de soufre par rapport à l'ensemble des types de particules, lorsque leur concentration est importante (N13).

Les amas carbonés et soufrés et les vésicules soufrées forment la majorité des particules porteuses de soufre. Les vésicules représentent souvent la majorité des espèces soufrées (sur tous les filtres sauf N24) mais la proportion des amas reste importante (et peut être majoritaire comme sur le filtre N24).

Ainsi, dans la fraction submicronique, majoritaire dans l'aérosol parisien, l'apport en soufre s'effectue principalement par les vésicules. L'apport en soufre par les amas reste important.

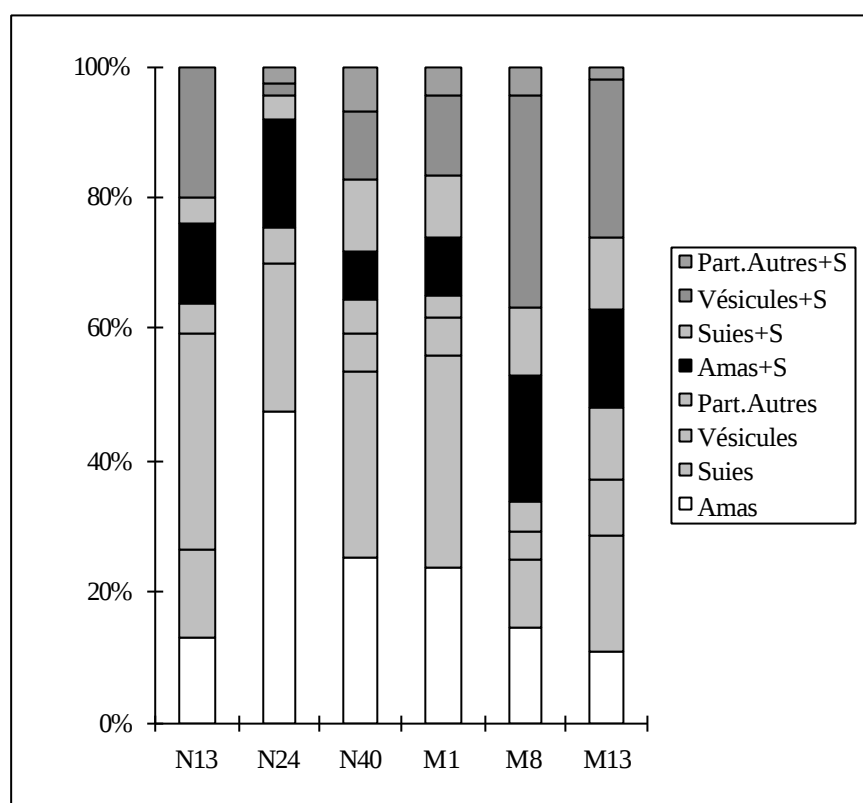


Fig. IV.26 : Proportion des différentes classes de particules de taille inférieure au micron sur les filtres étudiés par MEAB

IV.5.3.3 Conclusion à l'étude du soufre particulaire

Les pics observés en novembre 97 sont dus soit à l'arrivée de masses d'air polluées sur Paris soit à des conditions climatiques défavorables liées à des émissions de chauffage urbain. Les pics observés en mai 98 sont fortement liés à l'activité photochimique et à l'arrivée de masses d'air polluées. Ainsi, les différences de concentration moyenne entre les deux périodes de prélèvements rendent compte de la hausse des teneurs en soufre particulaire liée à la production photochimique. La dissipation de ces apports s'effectue grâce à l'augmentation de la vitesse des vents, ou à des événements pluvieux qui lessivent l'atmosphère, ou encore à une modification de la direction des vents et donc à l'arrivée de masses d'air moins polluées.

Les particules porteuses de soufre sont essentiellement constituées d'amas floconneux carbonés, résultant de l'agglomération de suies nanométriques, émises par la combustion d'hydrocarbures. On observe également qu'une part importante de l'apport en soufre s'effectue par des vésicules dont la nature n'est pas totalement éclaircie mais qui semblent être constituées essentiellement de sulfates d'ammonium (Derbez 1999).

IV.5.4 Conclusion à l'étude du soufre

On a vu les différentes sources possibles pour les espèces soufrées qu'elles soient sous forme particulaire ou gazeuse (SO_2).

Le comportement général de ces deux types est semblable. On observe une teneur de fond à laquelle se superposent des pics de forte intensité.

Les causes de ces pics diffèrent selon les espèces considérées. Pour ce qui concerne le SO_2 , les pics du mois de novembre sont également dus soit à des conditions climatiques défavorables, soit à des émissions locales et/ou à des apports plus lointains importants. Les pics de mai ne sont dus qu'à de forts apports assez lointains. Pour ce qui est du soufre particulaire, les pics de novembre sont dus soit à des conditions climatiques défavorables, soit à des apports importants par des masses d'air déjà polluées. En mai, les pics sont dus à une activité photochimique importante.

Le soufre particulaire se forme principalement à partir de l'oxydation (en phase gazeuse ou aqueuse) du dioxyde de soufre. Si l'on compare la variation des teneurs entre elles, on observe une légère corrélation en novembre mais aucune corrélation en mai. Les pics de soufre particulaire à Paris ne procèdent donc pas toujours du SO_2 émis à Paris même. En novembre, la stabilité de la couche d'air laisse assez de temps pour qu'une partie du dioxyde de soufre s'oxyde en soufre particulaire. Mais il existe d'autres sources de soufre particulaire. En mai, les processus sont très différents. Les masses d'air chargées en soufre particulaire sont âgées et ne sont plus riches en SO_2 . Et réciproquement, le pic de SO_2 observé a eu lieu la nuit et ne s'est donc pas oxydé rapidement en soufre particulaire.

Les espèces porteuses de soufre se trouvent essentiellement dans la fraction submicronique (en nombre). Elles sont formées principalement par des vésicules soufrées qui sont probablement formées par du sulfate d'ammonium. La source de ces sulfates est inconnue. Les apports peuvent également être effectués par des amas floconneux carbonés produits par la combustion d'hydrocarbures.

IV.6 LE CARBONE-SUIE

IV.6.1 Le carbone-suie

Les deux sources principales de l'aérosol carboné sont, d'une part, les processus de combustion et, d'autre part, la formation de particules secondaires après oxydation de composés

volatils carbonés. La première source est de loin la plus importante. Les sources de combustion sont très nombreuses et variées (Gray et Cass 1998).

La part carbonée d'un aérosol (carbone particulaire total), qui a résisté aux traitements chimiques (décarbonatation), est classiquement divisée en deux fractions, la part organique et le black carbone (ou carbone-suie, Cs) (Cachier 1998).

L'aérosol carboné a une composition très complexe et variable. Le carbone-suie est la fraction la plus polymérisée et la plus réfractaire de l'aérosol (graphite + structures organiques polymérisées). Le carbone élémentaire est formé par la part graphitique de cet aérosol (Cachier 1998).

Le suivi quotidien des particules fines et très fines s'effectue en routine par les mesures des Fumées Noires et des PM₁₀ (Airparif). La mesure des Fumées Noires analyse par réflectométrie le noircissement d'un filtre au travers duquel l'air est filtré. Les résultats donnent essentiellement une indication de l'évolution de la charge de l'aérosol parisien en particules de couleur noire (carbonées) de diamètre inférieur ou égal à 4-5 µm (Airparif 1999). Cette technique est peu à peu remplacée par une technique d'analyse en temps réel des PM₁₀, c'est-à-dire des particules de diamètre inférieur à 10 µm. Le principal inconvénient de ces techniques est qu'elles sont sensibles également à d'autres particules et pas seulement aux particules carbonées.

Lors du suivi annuel effectué, nous allons utiliser les mesures en Fumées Noires disponibles sur la totalité de la période.

Un æthalomètre a par ailleurs été utilisé ponctuellement, lors des deux périodes de prélèvement d'air par filtration. L'appareil n'a pas été étalonné. Ainsi on s'intéressera plutôt aux variations relatives des teneurs et on ne considérera la valeur des teneurs que comme un ordre de grandeur. Les données recueillies, parfois lacunaires, ne nous ont pas permis de comparer les deux méthodes de mesures : par Fumées Noires et par æthalométrie.

IV.6.2 Le carbone-suie dans l'aérosol parisien

IV.6.2.1 Variations des teneurs en carbone-suie, mesurées par la méthode des Fumées Noires, au cours de la période d'exposition des verres modèles

Les variations des teneurs quotidiennes moyennes en Fumées Noires mesurées à la Tour Saint Jacques par Airparif au cours de la campagne d'exposition des verres modèles sont représentées Fig. IV.27. On a représenté également sur cette figure les variations quotidiennes moyennes en NO_x (= NO + NO₂) et en CO.

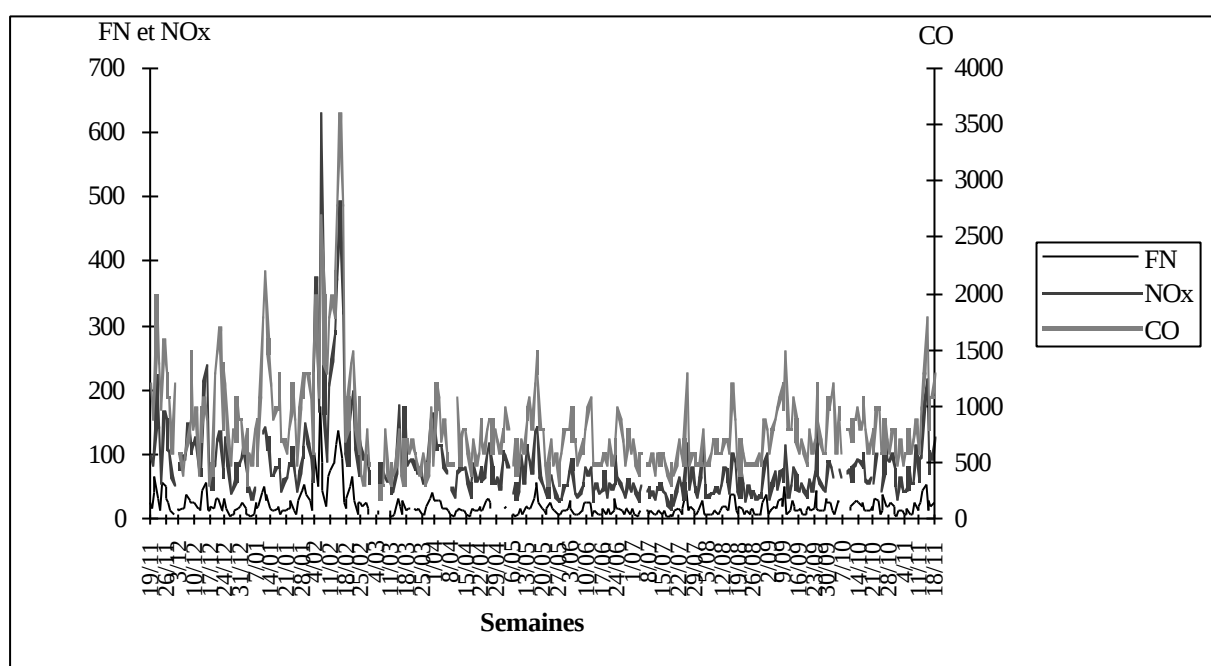


Fig. IV.27 : Moyennes quotidiennes des teneurs en Fumées Noires, en NO_x et en CO mesurées entre le 19/11/97 et le 18/11/98 à la Tour Saint Jacques (Airparif)

On observe une excellente corrélation entre ces trois valeurs ($r^2(\text{FN} = f(\text{NO}_x)) = 0,93$ et $r^2(\text{FN} = f(\text{CO})) = 0,74$). Ces corrélations traduisent le fait que les Fumées Noires à Paris sont essentiellement produites par la combustion d'hydrocarbures.

En effet, les oxydes d'azote sont engendrés par les phénomènes de combustion (automobile, centrales thermiques, chauffage urbain...) (Pacyna 1994). D'une façon générale, les oxydes d'azote sont principalement émis sous forme de monoxyde d'azote qui évolue dans l'atmosphère pour former du dioxyde d'azote (entre autre) qui est ainsi un polluant primaire et secondaire (Gally *et al.* 1991). En Île-de-France, le trafic routier est responsable des 2/3 des émissions en oxydes d'azote (Cahn 1987, *in* Airparif 1997).

De plus, le monoxyde de carbone provient de processus de combustion incomplète, la source principale étant la combustion d'hydrocarbures par les automobiles (les moteurs diesel en émettent moins que les moteurs à essence (Airparif 1995a)) (Gally *et al.* 1991, Pacyna 1994, Airparif 1997, Bérubé *et al.* 1997). Ces composés sont ainsi sensibles au trafic routier (Gally *et al.* 1991, Sallès 1996).

IV.6.2.2 Variations des teneurs en carbone-suie, mesurées par æthalométrie, au cours des campagnes de prélèvement

Le carbone-suie est toujours l'élément le plus important de l'aérosol particulaire parisien (Cf. IV.3.1) (Brémond *et al.* 1989). Il est principalement d'origine anthropique (Cf. IV.3.2), en négligeant la combustion de la biomasse. Sa principale source d'émission à Paris est le trafic routier

et les moteurs diesel (Gray *et al.* 1986, Marshall *et al.* 1986, Valaoras *et al.* 1988, Hamilton et Mansfield 1991, Gray et Cass 1998, Pio *et al.* 1998).

Les teneurs en carbone-suie sont plus importantes au mois de novembre ($5,89 \mu\text{g}/\text{m}^3$ contre $2,86 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en mai). Ces teneurs ne sont pas très importantes lorsqu'on les compare à celles observées dans d'autres villes (Cf. Tab. Annexe IV.10). Les différences observées entre les saisons ont déjà été mises en évidence de nombreuses fois (Dod *et al.* 1986, Marshall *et al.* 1986, Brémond *et al.* 1989) et correspondent soit à des conditions climatiques défavorables en novembre, soit à des émissions plus importantes, soit aux deux phénomènes.

Lorsque l'on considère les variations temporelles du carbone-suie en excès (Fig. IV.28-a et IV.28-f), on constate que les variations sont, comme pour le soufre particulaire, complètement différentes de celles des autres éléments étudiés précédemment.

Les teneurs en Cs sont corrélées aux variations des teneurs en NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) et en CO ($r^2(\text{Cs} = f(\text{NO}_x)) = 0,96$ en novembre et $0,87$ en mai, et $r^2(\text{Cs} = f(\text{CO})) = 0,72$ en novembre et $0,63$ en mai) (Fig. IV.28-b, IV.28-c, IV.28-g et IV.28-h). Ces corrélations sont, comme on l'a vu précédemment, souvent observées (Kadowaki 1990). Si l'on compare les teneurs en Cs et celles en SO_2 , on observe en novembre une légère corrélation qui disparaît en mai ($r^2 = 0,46$ en novembre). Ceci est dû à une source commune en novembre (Cf. IV.5.2.2).

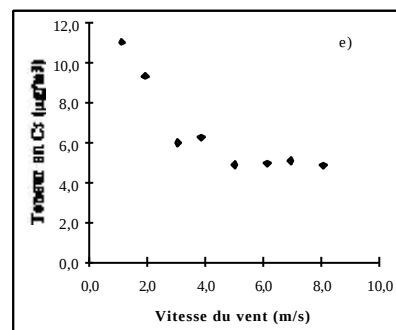
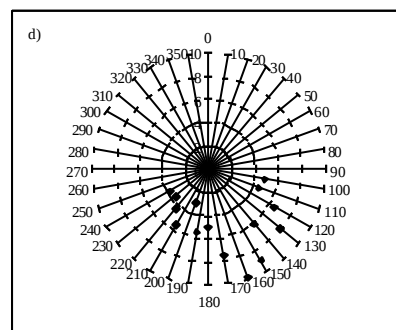
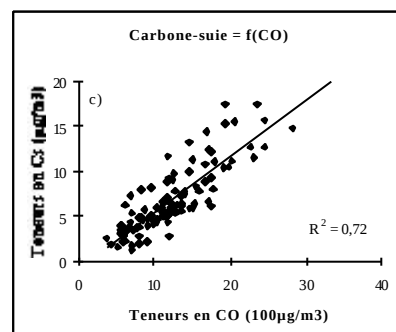
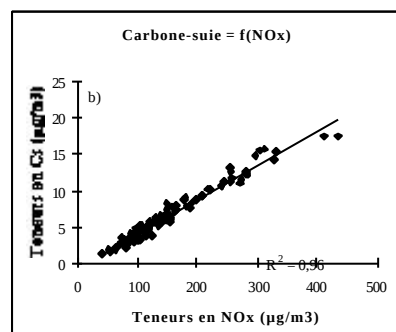
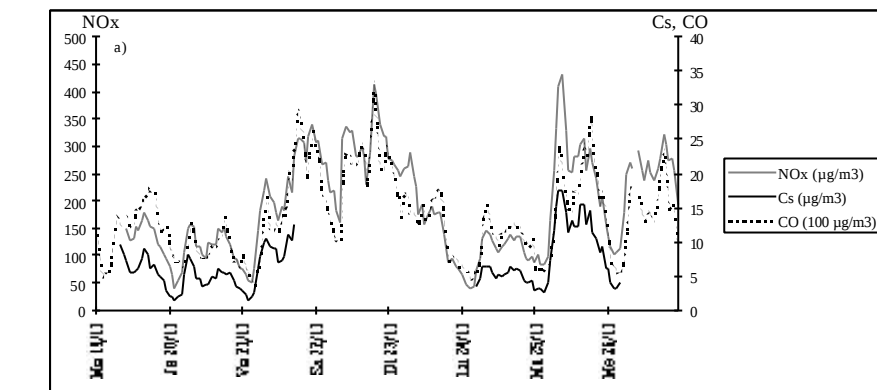
Lorsque l'on considère les origines des apports en Cs, on observe au mois de novembre un apport important par le sud-est (dir. : 120° - 150°) et par le sud plus généralement (dir. : 170° - 210°). Au mois de mai, les apports sont plus élevés sur un large secteur sud (Fig. IV.28-d et IV.28-i).

Les variations en fonction de la vitesse des vents nous indiquent des sources locales en novembre (augmentation des teneurs lorsque la vitesse du vent diminue) alors que pour le mois de mai aucune tendance ne se dessine, les apports sont à la fois locaux et plus lointains (Fig. IV.28-e et IV.28-j).

Ainsi, en novembre 97, le Cs est engendré à la fois par les émissions automobiles et par une source importante localisée au sud-est (centrale thermique d'EDF de Vitry sur Seine), d'où une corrélation entre les teneurs en SO_2 et en Cs. Ces deux sources (automobiles et centrales thermiques) ont été également observées à Ljubljana, Slovénie (Bizjak *et al.* 1993). En mai, seules les émissions automobiles sont responsables des apports en Cs.

L'importance des émissions automobiles est nettement visible lorsque l'on considère les variations hebdomadaires et horaires des teneurs en carbone-suie (Fig. IV.28-a et IV.28-f, et Fig. IV.29).

Novembre 1997



Mai 1998

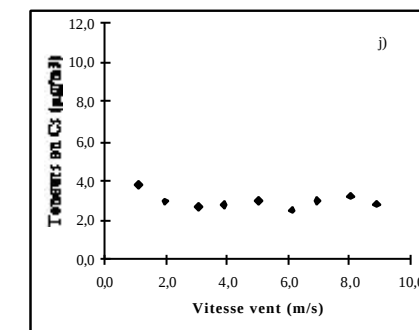
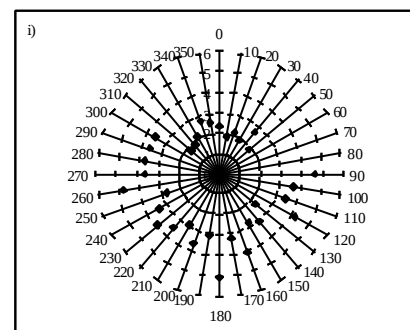
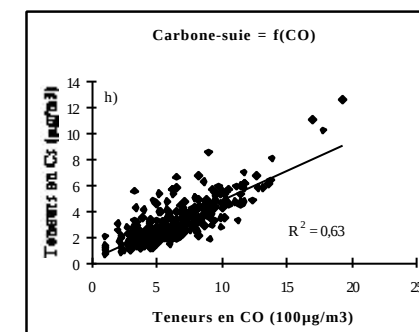
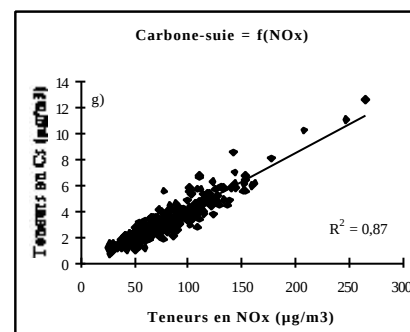
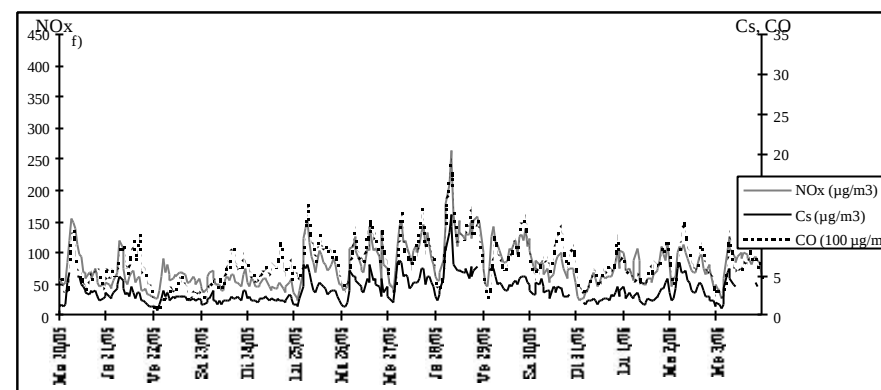


Fig. IV.28 : Variation des teneurs en carbone-suie (Cs), en NO_x ($= \text{NO} + \text{NO}_2$), en CO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (a et f) en novembre et en mai, corrélations des teneurs en Cs avec les teneurs en NO_x (b et g), avec les teneurs en CO (c et h), variations des teneurs moyennes en Cs par secteurs de vent (d et i) et en fonction de la vitesse du vent (e et j).

L'observation des variations des teneurs en mai montre : de fortes teneurs le matin du jeudi 21/05 qui correspond au jeudi de l'Ascension, puis des teneurs assez constantes et faibles jusqu'au dimanche. De nouveau, à partir du lundi 25/05 et jusqu'au vendredi 29/05, on observe des teneurs assez importantes. Les teneurs restent ensuite faibles jusqu'au lundi soir suivant, lundi de la Pentecôte, elles remontent à partir du mardi.

Les variations quotidiennes sont visibles les jours ouvrables en novembre et en mai. Les moyennes horaires des teneurs pour le mois de novembre et le mois de mai montrent des comportements différents du fait du nombre important de jours fériés et de week-ends pendant la période de prélèvements de mai (Fig. IV.29).

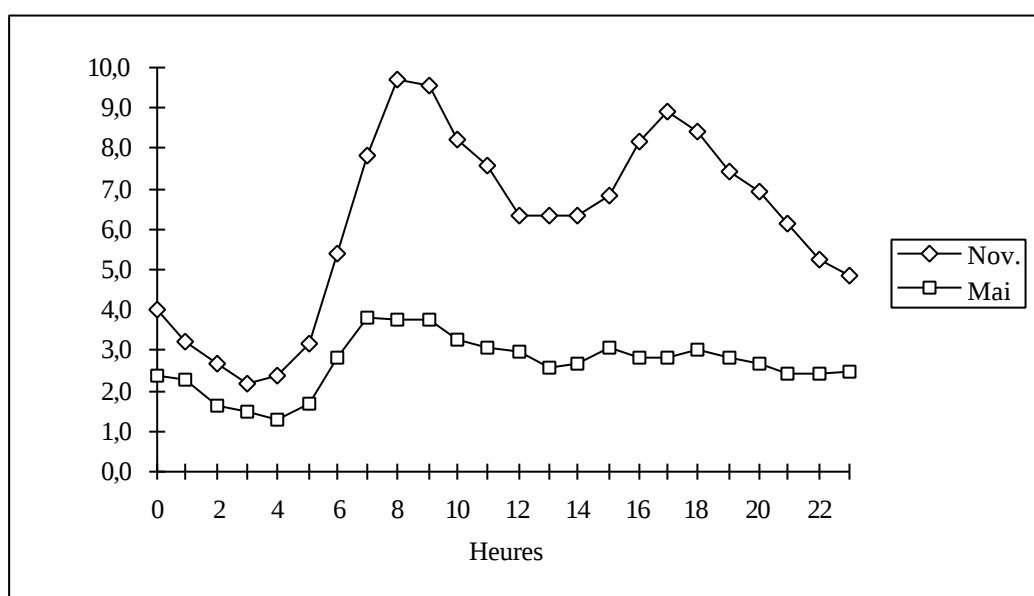


Fig. IV.29 : Variations des moyennes horaires des teneurs en carbone-suie ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), en novembre et en mai

On observe, en novembre, deux maxima vers 8h et 17h (heures légales) et un minimum vers 3h du matin. Au mois de mai, on observe un seul maximum bien marqué vers 7h et un minimum vers 4h, les teneurs restent à peu près constantes en fin d'après-midi. Ces maxima correspondent toutefois directement aux variations de l'activité humaine avec les heures de pointes du matin et du soir et les heures creuses de la nuit.

IV.6.3 Conclusion

Le carbone-suie est donc principalement émis par les moteurs automobiles. Il est ainsi associé aux émissions de CO et de NO_x (NO + NO₂). En novembre, une autre source de Cs est la centrale thermique d'EDF de Vitry sur Seine, les émissions en Cs sont alors en partie associées à celles de SO₂. La source automobile reste toujours majoritaire et les teneurs en Cs évoluent au rythme de l'activité humaine avec un cycle quotidien et un cycle hebdomadaire. Les teneurs moyennes sont

plus élevées en hiver du fait à la fois des deux sources d'émissions, du fait également que les moteurs froids émettent plus de Cs (Airparif 1997), du fait du chauffage urbain, et du fait des conditions météorologiques qui favorisent l'accumulation des polluants.

IV.7 LES PLUIES

L'impact des pluies sur les verres peut se faire de deux façons, d'une part par l'action de la pluie sur le verre et d'autre part, par la nature des cristallisations apparaissant en surface du verre après l'évaporation de la pluie. Une étude ponctuelle de la pluie a ainsi été menée en parallèle des périodes de filtrations d'air.

IV.7.1 Les prélèvements

Au cours des deux campagnes de prélèvements de l'aérosol parisien, 6 événements pluvieux ont été récoltés au sommet de la Tour Saint Jacques (Cf. II.2.3). Les caractéristiques de ces prélèvements sont reportées Tab. IV.7. Certaines pluies ont été récoltées durant la nuit, d'où des durées imprécises.

IV.7.2 Composition des pluies

Une fois récoltées, les pluies ont été stockées au froid. La filtration des parties soluble et insoluble a été effectuée 2 mois après le stockage. Les fractions soluble et insoluble des pluies récoltées ont été analysées par HPIC et ICP-AES et par SFX respectivement. Le pH a également été mesuré après filtration. Les ions ammonium, généralement majoritaires à Paris (Colin 1989, Garnaud 1999) n'ont pas été mesurés.

On s'attachera donc plutôt à une étude globale des teneurs en éléments mesurées dans les pluies sans faire une distinction entre les fractions soluble et insoluble.

Pluies	Date	Début	Fin	Durée	Volume/h auteur	Vent (dir.)	Vent (vit.)
N2	28/11/97	17h30	21h	2h30	3,0/0,1	190	5
N3	1/12/97	22h35	6h05	7h30	199/4,4	100	5,5
N4	2/12/97	8h30	13h00	4h30	10,9/0,2	0	5,8
M1	27/05/98	1h00	4h00	3h	92/2,0	230	1,7
M2	27/05/98	14h40	18h00	3h20	30/0,7	210	4,2
M3	30/05/98	21h35	22h00	25 min.	69/1,5	230	2,8

Tab. IV.7 : Caractéristiques des pluies récoltées au cours des deux périodes de prélèvements (novembre 1997 et mai 1998) (volume : ml, hauteur : mm, direction des vents : °, vitesses des vents : m/s)

Le tableau IV.8 regroupe l'ensemble des analyses effectuées sur ces pluies. Les résultats sont donnés en $\mu\text{mol/l}$. Certains éléments, très peu solubles, ont été mesurés par SFX sur la fraction insoluble de ces pluies (Al, Si, P, Ti, Cr et Fe). Les acides organiques simples et certains anions ont été mesurés par HPIC (fluorures F⁻, ions acétates CH₃COO⁻, ions formates HCOO⁻, nitrites NO₂⁻, nitrates NO₃⁻ et sulfates SO₄²⁻). Les autres éléments ont été mesurés sur les deux fractions et la valeur indiquée est la somme des deux valeurs (Na, Mg, S, Cl, K et Ca). A titre de comparaison, les résultats d'analyses obtenus par Colin sur des pluies prélevées entre novembre 1984 et avril 1985 (Colin 1989) et ceux obtenus par Garnaud sur des pluies recueillies entre mai 1996 et juillet 1997 (Garnaud 1999) ont été indiqués dans le tableau Tab. IV.9.

IV.7.2.1 Le pH

Une pluie est formée de gouttelettes d'eau qui ont condensé sur des particules. Une pluie se compose donc d'une fraction liquide qui contient l'ensemble des espèces solubles et une fraction solide, insoluble. Lorsque l'on recueille une pluie, il est ainsi nécessaire de la filtrer immédiatement pour éviter une modification de l'équilibre acide-base par des échanges entre les deux phases (Losno *et al.* 1991).

En effet, si l'on ne filtre pas les pluies très rapidement, on observe une augmentation du pH. Le pH est susceptible d'évoluer du fait des réactions entre les phases solubles et particulaires. On peut d'ailleurs constater que les valeurs de pH mesurées dans ce travail sont systématiquement supérieures à celles mesurées par Colin ou Garnaud (Tab. IV.7) (Colin 1989, Garnaud 1999).

Le pH des pluies recueillies par Colin (Colin 1989) a été mesuré directement après les pluies. Les résultats montrent un pH médian de 4,43 (variation entre 3,62 et 6,76).

L'étude menée par Garnaud (Garnaud 1999) permet d'avoir une image moyenne de la composition actuelle des pluies parisiennes cumulées sur une période de une à trois semaines (dans la suite de cette partie, l'ensemble des résultats de Garnaud utilisés se réfèrent à Garnaud 1999). Les valeurs obtenues montrent une acidité assez forte (pH médian de 4,5, variation entre 3,9 et 7,0), 30 % des échantillons ont un pH inférieur ou égal à 4, et seuls deux d'entre eux présentent un pH supérieur à 5,6.

Les pH de nos pluies sont presque neutres pour l'ensemble des pluies sauf pour la pluie N3. Ceci provient du fait que la fraction soluble des pluies a eu le temps de réagir avec la fraction insoluble, généralement basique. Il est probable que pour la pluie N3, très faiblement chargée en matière insoluble, les espèces neutralisantes (calcite, aluminosilicates...) sont en de trop faibles proportions pour contrebalancer l'acidité initiale de la pluie. Cette pluie N3 est la fin d'un événement pluvieux auquel se mêlait de la neige.

	pH	Na	Mg	K	Ca	Cl ⁻	F ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
N2	6,9	6,2	3,9	32	12	911	1,4	0,5	105	87
N3	4,7	5,0	0,09	0,1	0,03	29	0,5	inf.	46	20
N4	6,8	10	2,7	38	73	122	19	0,3	55	103
M1	6,8	10	3,2	3,0	33	19	0,3	0,1	51	29
M2	7,0	8,3	2,9	6,7	36	34	0,1	0,1	42	14
M3	6,4	0,06	2,4	3,7	21	15	0,2	inf.	50	27
	For ⁻	Ac ⁻	Si	Al	Fe	P	Ti	Cr		S/N
N2	3,4	8,3	43	7,4	5,2	0,7	0,7	0,05		1,6
N3	0,1	0,5	1,6	0,5	0,2	0,2	0,02	0,001		0,9
N4	1,5	3,7	39	20	4,3	1,4	1,6	0,04		3,7
M1	0,6	2,3	9,3	2,1	0,9	0,3	0,1	0,006		1,1
M2	1,6	9,6	9,0	1,8	1,2	0,4	0,2	0,009		0,6
M3	0,4	4,2	1,8	0,4	0,2	0,1	0,02	0,002		1,1

Tab. IV.8 : Composition des pluies récoltées à Paris (μmol/l, sauf pH, sans unité) (Ac⁻ : ion acétate CH₃COO⁻, For⁻ : ion formate HCOO⁻, S/N : rapport 2xSO₄²⁻/NO₃⁻) (inf. : valeurs inférieures au seuil de détection)

	pH	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Si	Al	Fe
Colin 1989	4,43 3,62-6,76	17 5,3-98	25 7,1-181	6,0 1,1-21,7	10 1,9-176	36 4,2-322	15 0,0-106	-	24 8,4-133	-	7,2 1,9-120	2,4 0,5-65	1,0 0,3-25
Garnaud 1999*	4,50 3,9-7,0	23 6,3-225	50 17-172	13 7,7-26	15 7,5-62	47 21-446	19 6-166	3,3 2,9-4,6	23 10-73	40 40-80	-	-	-
Ce travail	6,8 4,7-7,0	8,3 0,06-10	-	3,7 0,1-38	33 0,03-73	29 15-122	50 42-55	-	27 14-103	-	9,0 1,6-39	1,8 0,4-20	0,9 0,2-4,3

Tab. IV.9 : Concentrations anioniques et cationiques mesurées dans les eaux de pluie à Paris (μmol/l) (médianes, sauf pH : moyenne arithmétique, min.-max.)

IV.7.2.2 Les autres composés

Les concentrations obtenues pour la pluie N2 sont très atypiques. De plus cette pluie est très faible, 0,1 mm seulement. On ne tiendra pas compte de cette pluie par la suite.

Les teneurs en *Al* et *Si* sont importantes pour la pluie N4 qui doit contenir un important apport terrigène. Les moyennes géométriques des teneurs en *Al*, *Si* et *Fe* sont proches de celles obtenues par Colin.

Les teneurs en *fluorures* sont faibles sauf pour la pluie N4.

Les teneurs en *ions acétates* sont très variables d'une pluie à l'autre (entre 0,46 et 9,62 μmol/l). Les teneurs en *ions formates* sont également très variables.

Les teneurs en *ions nitrites* sont très faibles et assez semblables selon les pluies. Les teneurs en *ions nitrates* sont semblables pour toutes les pluies (48,8 μmol/l en moyenne), et proches des teneurs mesurées à Tours (55,2 μmol/L) (Millet *et al.* 1993) et à Paris (Garnaud 1999) mais plus importantes que les teneurs à Athènes (Dikaiakos *et al.* 1990).

Les teneurs en *ions sulfates* sont très variables selon les pluies (entre 12,97 et 101,3 μmol/l). Elles sont en général plus faibles que celles mesurées à Tours (41,4 μmol/l) (Millet *et al.* 1993) ou à

Athènes (Dikaiakos *et al.* 1990) (sauf pour la pluie N4). La teneur moyenne est proche de celles obtenues à Paris par Colin et par Garnaud.

Les teneurs en *sodium* sont également très variables selon les pluies. Elles sont plus faibles que celles mesurées par Colin et par Garnaud.

Les teneurs en *magnésium* sont assez semblables parmi les pluies. Les teneurs en *calcium* et en *potassium* sont très variables entre les différentes pluies (entre 0,034 et 72,9 $\mu\text{mol/l}$ et entre 0,095 et 38,4 $\mu\text{mol/l}$ respectivement). Les teneurs les plus faibles sont toujours celles de la pluie N3. Les teneurs à Paris sont généralement plus faibles que celles de Tours (Millet *et al.* 1993) ou d'Athènes (Dikaiakos *et al.* 1990). Les teneurs en potassium sont proches de celles observées par Colin mais inférieures à celles obtenues par Garnaud. Les teneurs en calcium sont semblables à celles déjà observées à Paris.

Les teneurs en *sulfates* et en *chlorures* sont également très variables entre les différentes pluies mais sont proches, en moyenne, de celles observées précédemment à Paris. Ces éléments se retrouvent essentiellement dans la fraction soluble (entre 93 % et 99,5 %).

Si l'on considère le rapport $2x\text{SO}_3^{2-}/\text{NO}_3^-$ (en $\mu\text{eq/l}$, moyenne de $1,5 \pm 1,3$), on voit que les ions sulfates ont généralement un rôle plus important dans l'apport de l'acidité que les ions nitrates, ce qui est souvent observé (Chang *et al.* 1987, Dikaiakos *et al.* 1990, Yamaguchi *et al.* 1991, Millet *et al.* 1993, Garnaud 1999). Cette valeur est comparable à celle obtenue par Garnaud ($2,0 \pm 1,3$) mais l'importance de l'écart-type souligne la forte variabilité de ce rapport.

Les ions acétates représentent en moyenne 4 % des apports acides (entre 0,5 et 12 %) et les ions formates 0,7 % (entre 0,2 et 2 %). Les acides faibles ont ainsi un rôle mineur dans l'acidité des pluies parisiennes.

Les données de Garnaud montrent que la balance ionique à Paris est principalement contrôlée par les anions NO_3^- et SO_4^{2-} , et les cations H^+ , Na^+ et NH_4^+ (soit les espèces H_2SO_4 , HNO_3 , NH_3 et CaCO_3). La neutralisation des pluies s'effectue principalement par l'ammoniac et le carbonate de calcium.

En conclusion, la composition des pluies à Paris ne varie pas de manière significative entre l'étude menée par Garnaud et ce travail. Et l'on peut considérer que le pH originel de nos pluies était sensiblement acide.

IV.7.3 Sources de la matière présente dans les pluies

De la même façon que pour les filtrations d'air, on peut effectuer un calcul des contributions afin de mettre en évidence les origines des différents apports.

On estime la contribution marine à partir des teneurs en sodium marin. Ces teneurs sont déterminées en tenant compte de la fraction terrigène du sodium et en considérant les teneurs en

aluminium mesurées par SFX (l'aluminium étant considéré comme d'origine terrigène et totalement insoluble) (modèle de Mason, Mason 1966).

$$[Na]_{marin} = [Na]_{pluie} - [Al]_{pluie} \cdot \left[\frac{Na}{Al} \right]_{réf.terrigen\grave{e}/anthropique}$$

$$[X]_{marin} = [Na]_{marin} \cdot \left[\frac{Na}{Al} \right]_{réf.terrigen\grave{e}/anthropique}$$

$$[X]_{exc\grave{e}s} = [X]_{pluie} - [X]_{marin}$$

D'après le modèle de Brewer (Brewer 1975), on connaît les rapports entre les teneurs en ions sulfates (et chlorures) et les teneurs en sodium de l'eau de mer (on néglige l'apport marin en nitrates, acétates et formates).

$$\left[\frac{SO_4^{2-}}{Na} \right]_{réf.marine} = 0,06$$

$$\left[\frac{Cl^-}{Na} \right]_{réf.marine} = 1,17$$

La contribution marine des sulfates est très minoritaire dans les pluies (entre 0 % et 4 %, moyenne 1,2 %). La contribution marine des chlorures peut, quant à elle, être assez importante à Paris voire majoritaire dans certains cas (entre 0 % et 59 %, moyenne 18 %) mais la contribution de l'apport « en excès » est généralement majoritaire. Ces chlorures proviennent sûrement des usines d'incinération des ordures ménagères. Cette prépondérance n'est pas générale puisque Garnaud observe qu'en moyenne, la contribution marine des chlorures est majoritaire (63 %).

IV.7.4 Flux des apports humides

A partir des mesures précédentes, on peut estimer un flux journalier des apports. En effet, la hauteur totale des pluies tombées au cours des deux campagnes de prélèvement nous est fournie par Météo-France. De plus, si l'on suppose que la composition médiane de nos prélèvements est représentative de la composition médiane des pluies à Paris sur ces périodes (14 jours), on peut déduire le flux moyen journalier pour les espèces analysées (Tab. IV.10). Ces résultats nous permettent, par comparaison avec ceux obtenus par Garnaud sur les pluies tombées sur Paris entre novembre 1996 et juin 1997, de voir si nos prélèvements ponctuels de pluies sont représentatifs des apports humides parisiens moyens.

	pluie	Al	Si	Fe	Ac ⁻	For ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na	Mg	K	Ca	Cl
Nov.	52,6	2,9	6,7	0,76	1,2	0,40	88	45	10	0,42	3,9	7,2	63
Mai	21,6	0,44	2,2	0,30	2,4	0,40	28	15	2,0	1,33	2,0	12	8,4
*		-	-	-	-	-	26-34	34-54	45-73	-	-	14-46	99-176
**		-	-	-	-	-	27-233	19-66	35-48	-	5-20	17-83	46-79

Tab. IV.10 : Flux moyen sur les deux campagnes de prélèvements ($\mu\text{mol/J.m}^2$) (pluie : mm, Ac⁻ : ion acétate CH₃COO⁻, For⁻ : ion formate HCOO⁻, * : valeurs des flux mesurés par Garnaud à Paris entre le 19/11/96 et le 9/12/96, ** : valeurs des flux mesurés par Garnaud à Paris entre le 21/05/96 et le 12/06/96 et entre le 14/05/97 et le 9/06/97)

Lorsque l'on considère les flux en chlorures, nitrates, sulfates, sodium, potassium et calcium, on constate que :

- les flux en chlorures sont, en moyenne, plus faibles (surtout pour mai) que ceux observés précédemment mais restent du même ordre de grandeur.
- les flux en nitrates ont un comportement inverse puisque le flux est plus important en novembre qu'en mai, les flux de novembre sont d'ailleurs assez importants.
- les flux en sulfates sont très semblables.
- les flux en sodium sont plus faibles, surtout en mai. Ceci est dû en particulier aux très faibles teneurs de la pluie M3.
- les flux en potassium et en calcium sont légèrement plus faibles que ceux observés par Garnaud.

Malgré les grandes incertitudes liées à l'utilisation de valeurs obtenues sur quelques pluies seulement et à la simplicité de la méthode, on retrouve des comportements moyens généraux. On constate que les apports les plus importants en masse sont des apports de sulfates, de nitrates et de chlorures. Les similitudes observées sur quelques éléments nous permettent de supposer que les apports en ammonium et en carbonates (non mesurés) sont également très importants sur nos périodes de prélèvements, comme cela a été montré par Garnaud pour l'année 1996.

IV.7.5 Etude des rétrotrajectoires 3D des masses d'air associées aux pluies prélevées

L'étude des rétrotrajectoires des masses d'air 3D à 850 hPa sur 4 jours, avec indications des pluies, ne permet pas d'apporter des précisions sur les observations précédentes.

Les masses d'air ont des provenances très variées avec une majorité provenant de l'ouest. Les fortes teneurs en chlorures de la pluie N4 ne sont pas explicables par sa rétrotrajectoire essentiellement maritime (Fig. IV.30). Seules, les faibles teneurs mesurées dans la pluie N3 peuvent être en partie expliquées par les nombreuses précipitations observées sur le parcours de la masse d'air (Fig. IV.31).

Ces résultats s'expliquent par le fait que Paris est une zone d'émission de polluants plutôt qu'une zone de retombée.

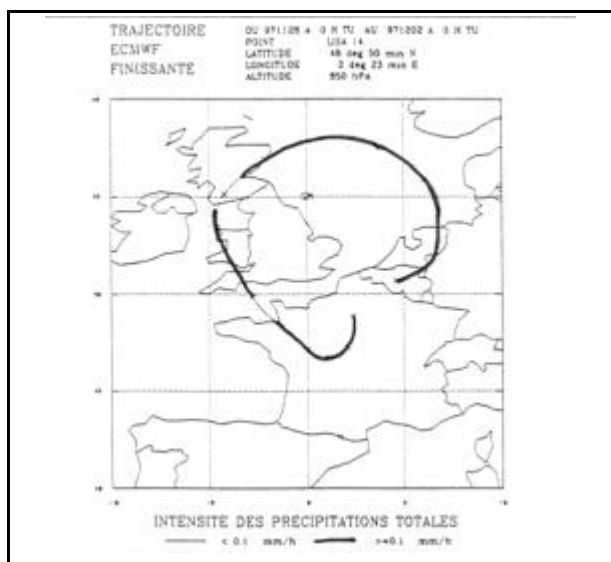


Fig. IV.30 : Rétrotrajectoire des masses d'air à 850 hPa associée à la pluie N3

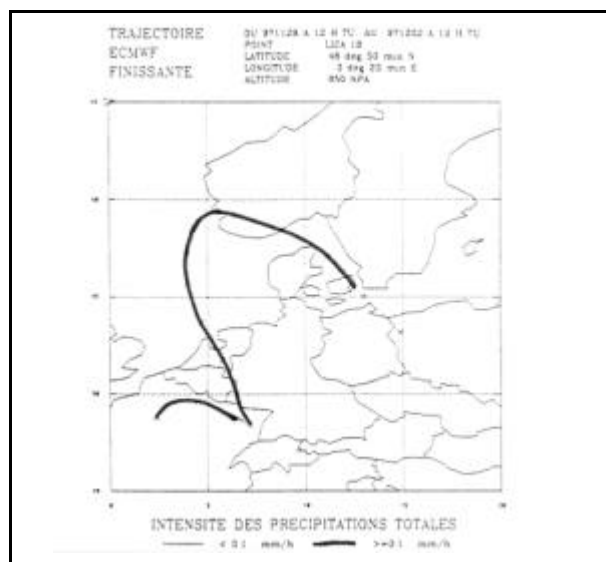


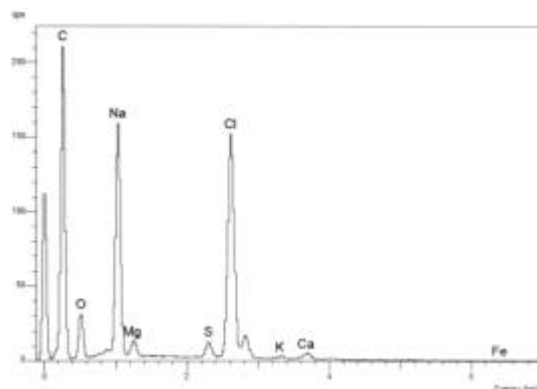
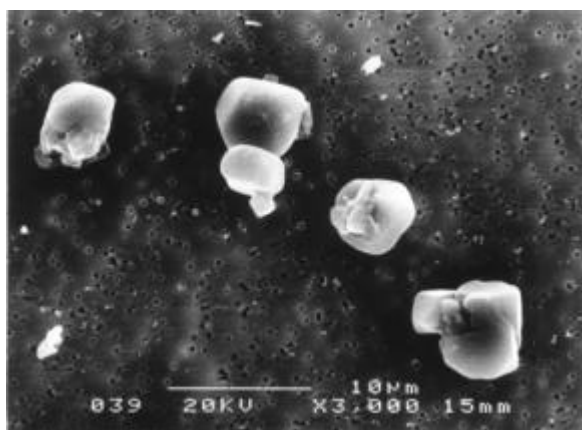
Fig. IV.31 : Rétrotrajectoire des masses d'air à 850 hPa associée à la pluie N4

IV.7.6 Conclusion

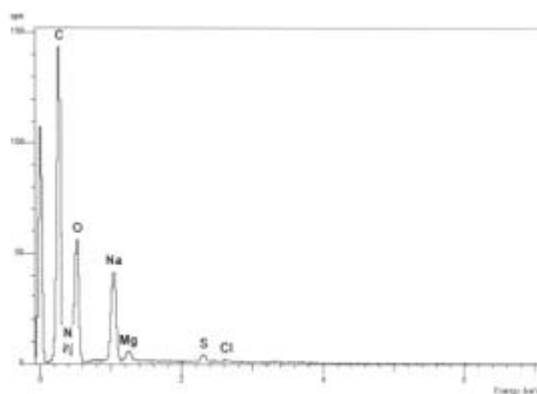
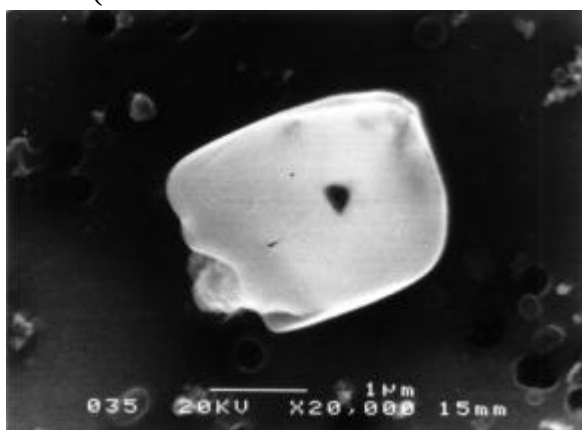
L'étude de quelques pluies prélevées en parallèle aux prélèvements d'air permet de caractériser la composition des pluies à Paris au cours des périodes de prélèvements. Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les résultats précédents de Colin et de Garnaud.

Les pluies parisiennes ont un caractère acide. Cette acidité peut intervenir dans le processus d'altération des verres exposés à la pluie. Toutefois, le pH de la pluie en surface du verre évolue à partir du moment où il y a interaction avec le verre. Le caractère acide de la pluie va avoir tendance à accélérer la lixiviation du verre. Les protons vont pénétrer dans le verre ce qui va avoir pour effet de faire augmenter le pH de la goutte de pluie. Si ce pH devient trop élevé, il y a risque de destruction du réseau siliceux. Il est ainsi difficile d'évaluer précisément l'impact des pluies sur les verres.

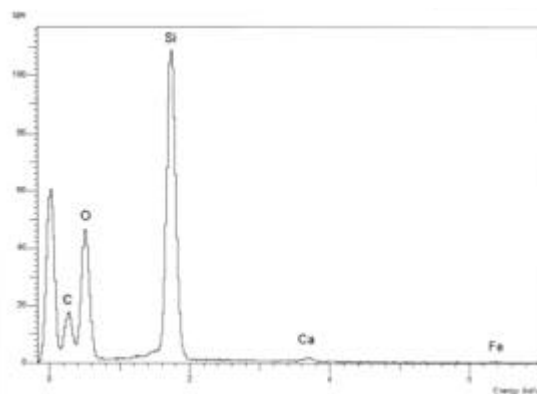
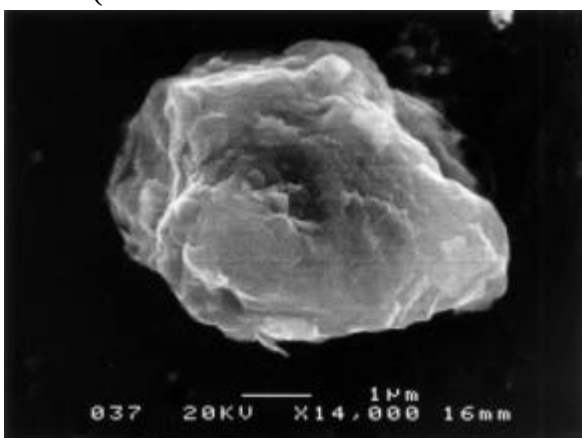
Elles apportent essentiellement des carbonates, des nitrates, des sulfates et de chlorures. Ces apports peuvent, lors de l'évaporation des pluies, entraîner la formation de sels. Il ne faut pas oublier non plus que les pluies jouent un rôle important dans le nettoyage des surfaces ce qui peut minimiser leur action.



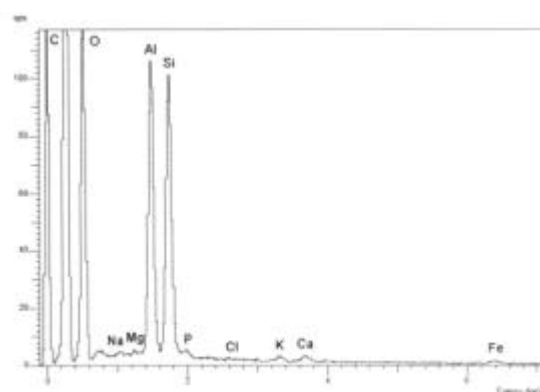
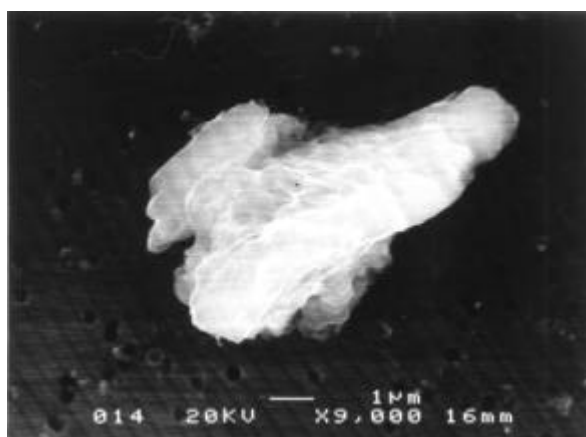
Ph. IV.1 : Morphologie et composition élémentaire d'un ensemble de particules marines de NaCl (halite ?) observé sur le filtre M8.
(MEAB – électrons secondaires – x3000)



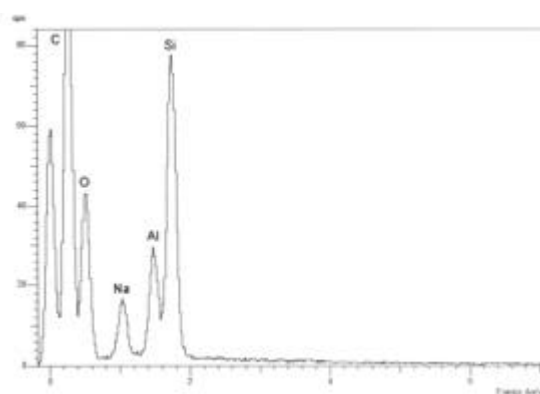
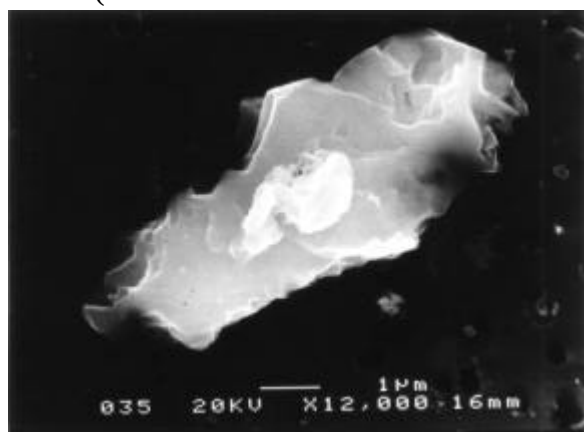
Ph. IV.2 : Morphologie et composition élémentaire d'une particule marine riche en Na observée sur le filtre M8.
(MEAB – électrons secondaires – x20000)



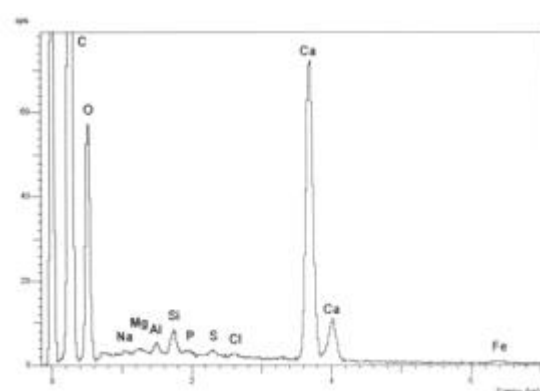
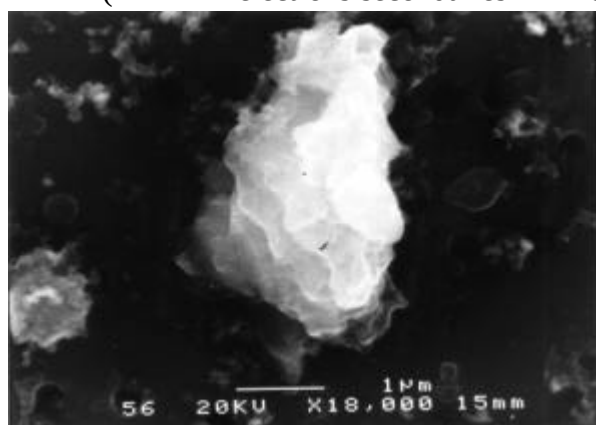
Ph. IV.3 : Morphologie et composition élémentaire d'une particule terrigène/anthropique riche en Si (silice ?) observée sur le filtre M1.
(MEAB – électrons secondaires – x14000)



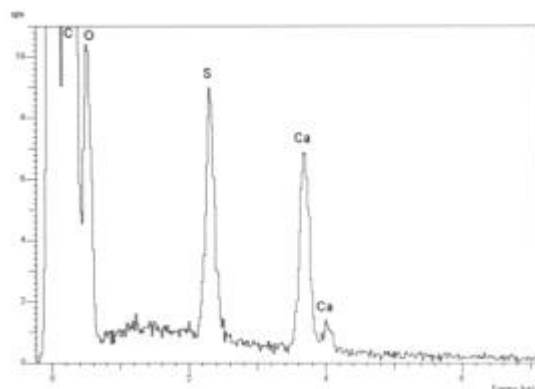
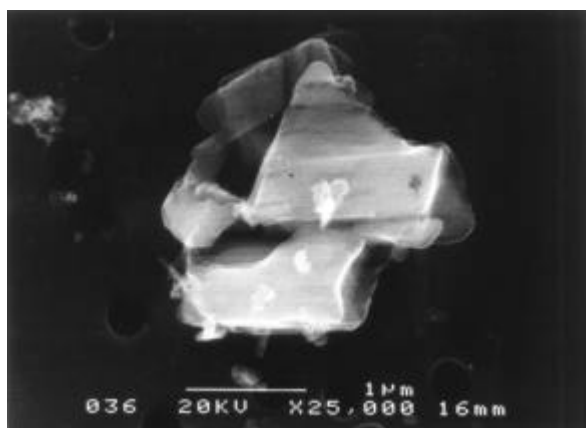
Ph. IV.4 : Morphologie et composition élémentaire d'une particule terrigène/anthropique riche en Si et en Al (kaolinite ?) observée sur le filtre M1.
(MEAB – électrons secondaires – x9000)



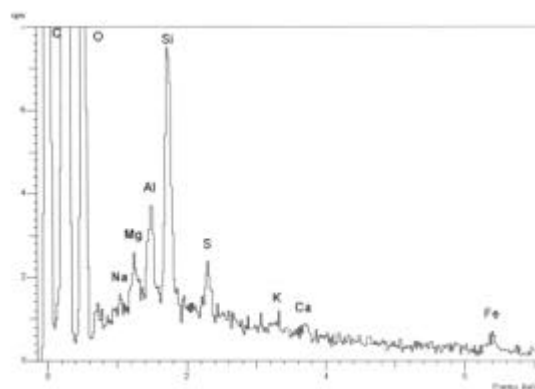
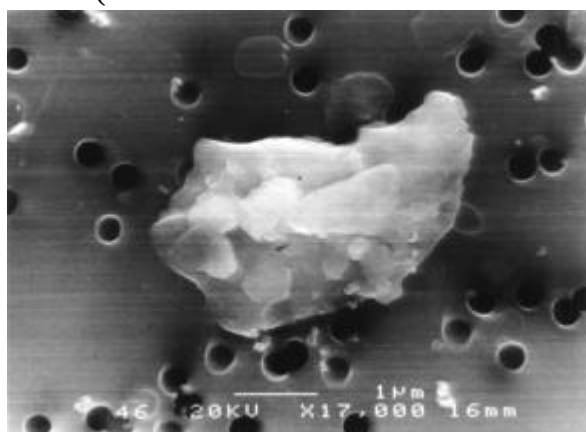
Ph. IV.5 : Morphologie et composition élémentaire d'une particule terrigène/anthropique riche en Si, Al et Na (feldspath plagioclase sodique ?) observée sur le filtre M1.
(MEAB – électrons secondaires – x12000)



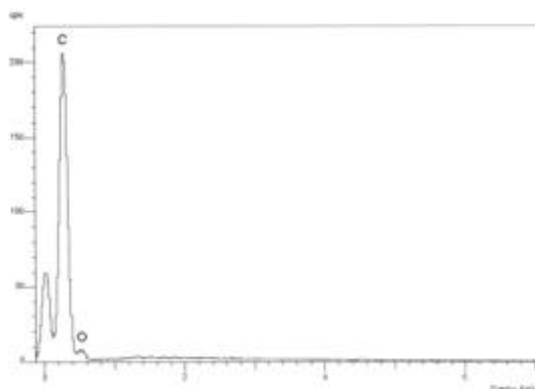
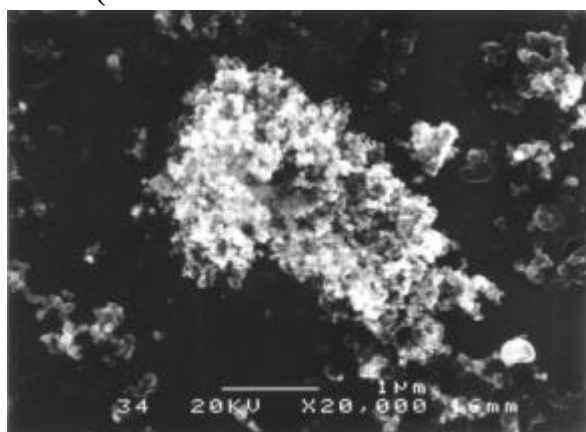
Ph. IV.6 : Morphologie et composition élémentaire d'une particule terrigène/anthropique riche en Ca (calcite ?) + soufre observée sur le filtre M13.
(MEAB – électrons secondaires – x18000)



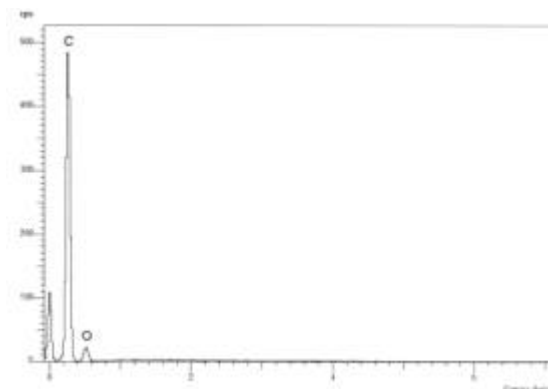
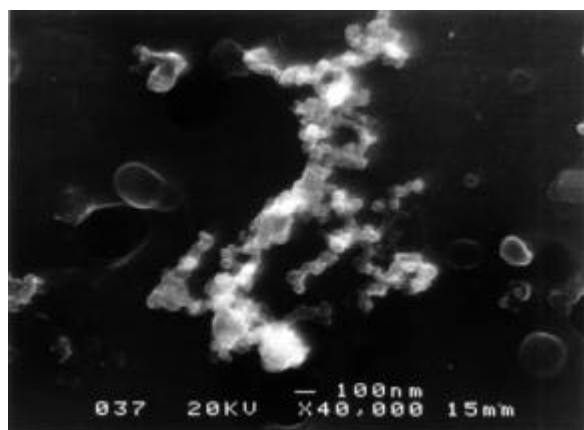
Ph. IV.7 : Morphologie et composition élémentaire d'une particule terrigène/anthropique riche en S et Ca (gypse/anhydrite ?) observée sur le filtre M1.
(MEAB – électrons secondaires – x25000)



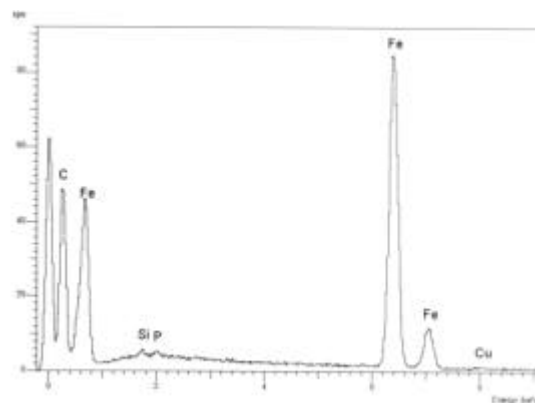
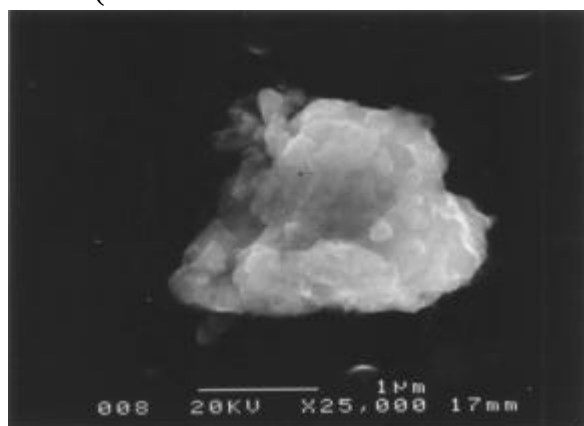
Ph. IV.8 : Morphologie et composition élémentaire d'une particule terrigène/anthropique riche en Si, Al, Mg et Fe (biotite ?) observée sur le filtre M13.
(MEAB – électrons secondaires – x17000)



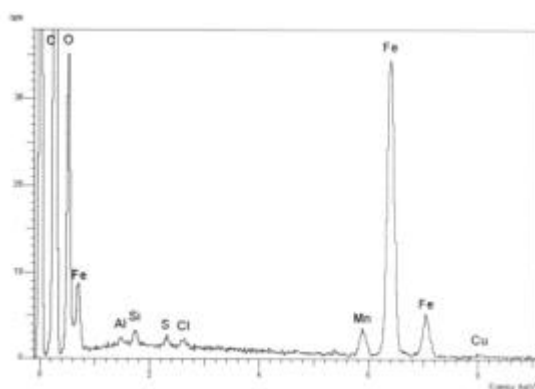
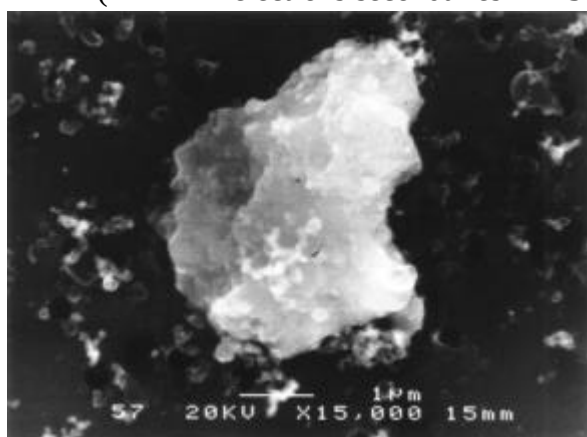
Ph. IV.9 : Morphologie et composition élémentaire d'un amas de suies carbonées observé sur le filtre N24.
(MEAB – électrons secondaires – x20000)



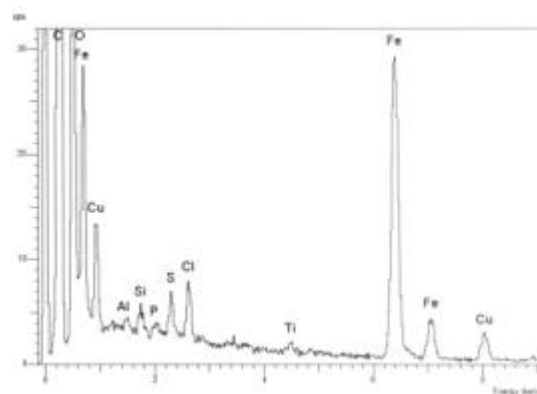
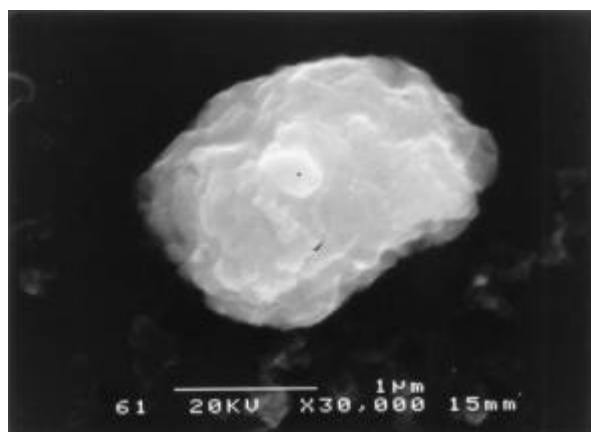
Ph. IV.10 : Morphologie et composition élémentaire d'un chapelet de suies carbonées observé sur le filtre M8.
(MEAB – électrons secondaires – x40000)



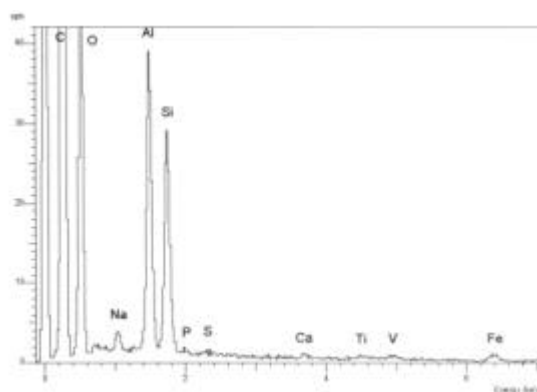
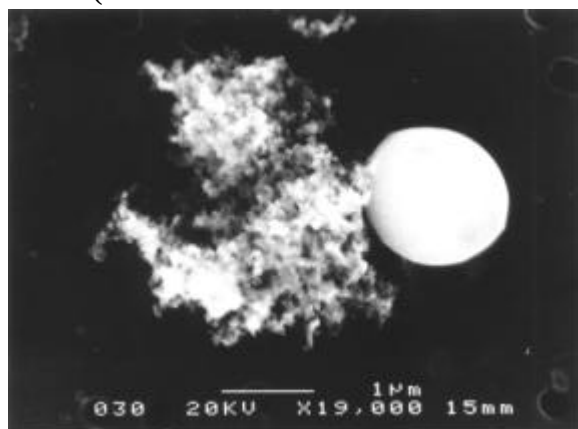
Ph. IV.11 : Morphologie et composition élémentaire d'une particule anthropique hyper-ferrifère observée sur le filtre N40.
(MEAB – électrons secondaires – x25000)



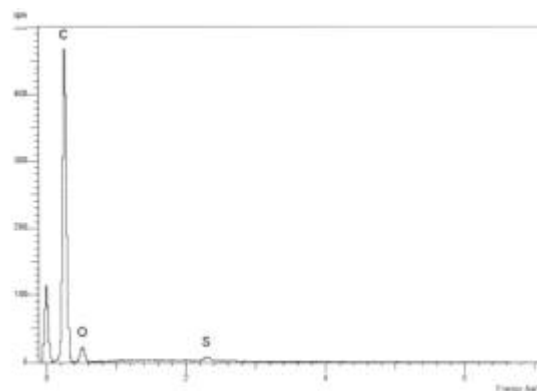
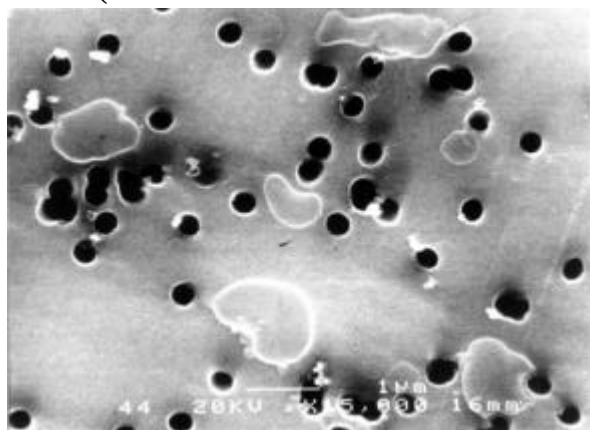
Ph. IV.12 : Morphologie et composition élémentaire d'une particule anthropique riche en Fe et en Mn observée sur le filtre N24.
(MEAB – électrons secondaires – x15000)



Ph. IV.13 : Morphologie et composition élémentaire d'une particule anthropique riche en Fe et en Cu observée sur le filtre N24.
(MEAB – électrons secondaires – x30000)



Ph. IV.14 : Morphologie d'un amas carboné (à gauche) et d'une cendre volante anthropique silicoalumineuse (à droite) observés sur le filtre N40, et composition élémentaire de celle-ci.
(MEAB – électrons secondaires – x19000)



Ph. IV.15 : Morphologie et composition élémentaire d'un ensemble de vésicules carbonées observé sur le filtre M13.
(MEAB – électrons secondaires – x15000)

