

CHAPITRE VI

DEPOT DE L'AEROSOL PARISIEN

Les verres modèles ont subi de nombreuses modifications au cours de la période d'exposition. Qu'ils soient ou non exposés à la pluie, les verres subissent un phénomène de lixiviation plus ou moins marqué selon le mode d'exposition, la nature des verres, la période d'exposition (Cf. chapitre V). La structure de ces verres subit aussi de nombreuses modifications (Cf. V.4.3).

Il apparaît par ailleurs d'autres modifications de la surface. Ces modifications sont soit le dépôt de particules, soit la formation de néocristallisations.

Dans cette partie, nous allons nous intéresser plus particulièrement aux particules déposées, les néocristallisations seront traitées au chapitre VII.

VI.1 LES PARTICULES DEPOSEES EN SURFACE DES VERRES MODELES

VI.1.1 Classification des particules déposées en surface de verres modèles

VI.1.1.1 Quelques remarques préalables

L'observation de la surface des verres pose un certain nombre de problèmes. En effet, l'aspect de la surface se modifie fortement pour des échantillons successifs. Ainsi, une étude statistique par champs au hasard des particules déposées n'a pu être possible. Pour essayer tout de même de rendre compte de la nature des particules déposées, l'observation a été faite de façon aléatoire mais non systématique. On a cherché à trouver le plus grand nombre de particules de nature différente pour souligner leur diversité. Ainsi le nombre d'analyses pour un type de particules donné n'est pas représentatif de la proportion réelle de ce type de particules en surface du verre, même s'il rend compte d'une certaine abondance. Cette méthode permet tout de même de faire apparaître des tendances entre les périodes d'exposition.

Les verres exposés à la pluie sont lessivés régulièrement et les particules que l'on observe sont celles qui se sont déposées en majorité depuis la dernière pluie, même si l'on peut observer, petit à petit, une accumulation des particules.

En revanche, les particules que l'on observe sur les verres abrités de la pluie se sont accumulées à partir du début de l'expérience d'exposition. Ces particules se trouvent peu à peu incluses dans les néocristallisations qui apparaissent en surface de ces verres. Ce qui fait qu'après un certain temps d'exposition, elles deviennent indiscernables au sein des amas cristallisés.

La nature du substrat (verre Na-K ou Ca-K) peut, par ailleurs, influencer le mode de dépôt des particules. En effet, ces verres s'altérant différemment, leur surface se modifie dans le temps et l'adhésion des particules peut en être modifiée.

Une des difficultés de l'observation est de différencier les particules déposées des néocristallisations de surface (Cf. VII.2). Ces dernières sont constituées essentiellement de sels riches en sodium, calcium ou potassium. Les particules, identifiées comme ayant une origine atmosphérique, sont nettement discernables des sels soit du fait de leur composition chimique, soit du fait de leur morphologie, caractéristiques qui sont communes avec celles des particules trouvées dans l'atmosphère par filtration de l'air.

Pourtant, il peut subsister quelques ambiguïtés. On n'a ainsi retenu que le sel NaCl comme seul composé sodique d'origine marine (et non pas le sulfate ou le carbonate de sodium comme au chapitre IV) puisque les verres Na-K ont tendance à former des néocristallisations riches en Na (Cf. VII.3). De même sur les verres riches en Ca, on observe l'apparition de cristaux riches en S et Ca (gypse) ce qui fait que l'on n'a pas retenu ce sel dans la classification.

Enfin, puisque les particules sont déposées sur du verre, le spectre obtenu par EDX résulte de la superposition du spectre de la particule et du spectre de la surface du verre. Ceci explique qu'il soit parfois difficile de caractériser précisément la minéralogie de certaines particules.

VI.1.1.2 La classification

Les types de particules rencontrés sont regroupés dans les Tab. VI.1 à VI.4.

D'une façon générale, les 6 grandes catégories reconnues dans l'air (particules d'origine marine, d'origine terrigène/anthropique, carbonées d'origine anthropique, non carbonées d'origine anthropique, d'origine biologique et indéterminées) sont représentées sur l'ensemble des verres étudiés. Seule la catégorie marine est parfois non représentée.

On retrouve ici aussi les grandes sous-catégories mises précédemment en évidence dans l'air.

- *Particules d'origine marine*

On en observe deux types importants, d'une part les particules riches en sodium et en chlore (particules de NaCl : *halite* probablement) (Ph. VI.1) et d'autre part les particules riches en potassium et en chlore (KCl : *sylvite* probablement). Il est à noter qu'aucune particule de sylvite n'a été observée lors de l'étude des particules incluses dans les croûtes anciennes ou lors des filtrations d'air et il n'est donc pas à exclure que ce sel ait pu se former in situ par réaction entre des particules de halite et le verre modèle sous-jacent, riche en potassium. Ces particules, solubles, sont observées sur les verres exposés à la pluie ou à l'abri de la pluie. Ceci indique que les apports en sels marins sont réguliers. On en observe plus souvent à la surface des verres Na-K. Ceci ne paraît pas véritablement significatif, sauf si l'on considère l'incidence de la nature de la surface sur l'adhésion des sels ou sur leur préservation dans le temps.

- *Particules d'origine terrigène/anthropique*

Ces particules se répartissent selon 4 grandes catégories.

La première catégorie des particules est constituée des particules calciques.

Cette catégorie se subdivise trois en sous-catégories : particules hyper-calciques (*calcite*), particules riches en calcium et en magnésium (*dolomite*) et les particules riches en calcium et en phosphore (*apatite*).

Les particules de calcite sont souvent présentes quel que soit le verre considéré. Leur aspect est très varié et leur diamètre varie entre 6 et 35 μm (Ph. VI.2). Les particules de dolomite sont également assez bien représentées. Les particules d'apatite sont rarement présentes (2 particules sur l'ensemble des observations).

La seconde catégorie regroupe les particules hyper-siliceuses.

Cette classe regroupe deux sous-catégories, l'une rassemblant les particules contenant essentiellement du silicium avec seulement quelques traces d'autres éléments (< 5% en poids d'oxyde) (*silice*) et l'autre regroupant les particules riches en silicium et en magnésium de (*forstérite* (olivine)).

Les particules de silice sont très nombreuses (Ph. VI.3), ce minéral étant très fréquent (grain d'aspect lisse ou érodé, entre 3 et 50 μm). Les particules de forstérite sont moins nombreuses (aspect feuilleté, entre 11 et 45 μm) (Ph. VI.4).

La troisième catégorie est constituée par les particules silicoalumineuses ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 5\%$ en poids d'oxyde). Cette classe se subdivise en 7 sous-catégories (particules silicoalumineuses faiblement riches en aluminium : *silice*, très riches en Si et Al : *kaolinite*, riches en Na ou Na et Ca :

feldspaths plagioclases, riches en K : *illite-muscovite-orthose* riches en Ca ou en Mg et Fe : *amphiboles-pyroxènes* riches en Mg et Fe : *chlorites*, riches en K, Mg et Fe : *biotites*).

La première sous-catégorie est faiblement représentée (aspect divers, grain, entre 3 et 25 μm). La seconde n'est pas non plus très représentée (aspect divers, entre 7 et 45 μm). Le groupe des plagioclases est souvent le plus représenté (aspect varié, entre 3 et 400 μm) (Ph. VI.5). Le groupe des illite-muscovite-orthose est également bien représenté (aspect varié, entre 4 et 40 μm). Il n'y a qu'une seule particule riche en calcium dans le groupe amphiboles-pyroxènes qui n'est pas très important (aspect varié, entre 6 et 250 μm). Les chlorites sont rares (aspect généralement anguleux, entre 8 et 30 μm). Les biotites sont moyennement nombreuses (aspect varié, entre 4 et 35 μm).

La dernière catégorie des particules terrigènes rassemble les particules formées d'un mélange de particules terrigènes dont il n'est pas possible de séparer les divers composants. Elle regroupe les particules riches en calcium et présentant un important pic de silicium, dû probablement au verre sous-jacent mais il n'est pas possible de lever définitivement l'ambiguïté, les particules riches en silicium et dont le spectre présente des pics importants en K, Ca ou Na selon le verre sous-jacent, et les particules silicoalumineuses ayant de fortes teneurs à la fois en Na, Ca et K. Ces particules sont assez nombreuses.

- *Particules carbonées d'origine anthropique*

Les particules carbonées se répartissent en deux catégories (particules riches en carbones et cendres volantes carbonées). La première catégorie se divise en deux sous-catégories selon l'importance des teneurs en carbone.

Les particules carbonées ont des origines anthropiques variées. Les particules très riches en carbone ont des aspects très différents et leur taille s'étend entre 4 et 65 μm (Ph. VI.6). Les particules moins riches en carbone contiennent essentiellement de fortes teneurs en Si, S ou Na (selon le verre sous-jacent). Leur aspect est très varié et leur taille s'échelonne entre 3 et 40 μm .

Les cendres volantes carbonées ont soit une structure poreuse (entre 9 et 45 μm) (Ph. VI.7), soit une structure spongieuse, leur taille varie entre 6 et 45 μm (Ph. VI.8).

Compositions élémentaires	Verres Ca-K exposés à la pluie												Interprétations possibles	
	NPW1	NPW2	NPW4	NPW5	NPW6	NPW7	NPW8	NPW9	MPW1	MPW2	MPW4	MPW5		MPW6
Particules d'origine marine :														
Na Cl divers	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	Halite + impuretés
Total	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	
Particules terrigènes/anthropiques :														
Particules calciques														
Ca divers	-	1	-	1	5	3	-	-	-	-	-	-	1	Calcite (?) + traces impuretés
Ca Mg divers	-	-	-	-	1	1	1	1	-	1	-	2	1	Dolomite (?) + traces impuretés
Ca P divers	-	-	-	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	Apatite (?) + impuretés
Particules siliceuses														
Si divers	1	-	-	4	4	4	4	3	1	2	3	3	6	Silice + traces impuretés
Particules silicoalumineuses														
Si Al divers	-	-	-	1	-	-	-	1	-	-	-	1	-	Silice + impuretés
Si Al divers	-	1	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	1	Kaolinite (?) + impuretés
Si Al Na (Ca) divers	-	-	-	2	2	2	3	1	2	2	-	1	2	Plagioclases (?) + impuretés
Si Al K divers	-	-	-	-	1	3	2	1	-	-	-	-	2	Illite - Muscovite - Orthose (?) + impuretés
Si Al Ca Mg Fe divers	-	-	1	2	3	-	-	3	-	-	-	-	1	Amphiboles - Pyroxènes (?) + impuretés
Si Al Mg Fe divers	-	-	-	-	1	1	-	1	-	-	-	-	1	Chlorites (?) + impuretés
Si Al K Mg Fe divers	-	-	-	2	1	1	1	-	-	-	-	-	1	Biotites (?) + impuretés
Particules mélanges														
Divers	3	3	4	5	-	6	6	9	19	8	6	8	5	Mélanges
Total	4	5	5	18	21	23	17	20	22	13	9	20	19	
Particules carbonées d'origine anthropique :														
Particules indéterminées														
C divers	-	-	-	2	1	1	-	1	1	1	1	1	1	Divers
C divers	1	1	5	-	2	3	6	-	3	1	2	3	3	Divers
Cendres volantes														
Cendres volantes poreuses	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	Cendres volantes
Cendres volantes spongieuses	-	-	-	-	2	-	-	1	-	-	1	1	-	Cendres volantes
Total	1	1	5	2	6	4	6	2	4	2	4	5	4	

Compositions élémentaires	Verres Ca-K exposés à la pluie													Interprétations possibles
	NPW1	NPW2	NPW4	NPW5	NPW6	NPW7	NPW8	NPW9	MPW1	MPW2	MPW4	MPW5	MPW6	
Particules non carbonées d'origine anthropique :														
Particules hyper-ferrifères														
Fe divers	-	-	2	-	2	1	1	2	-	-	-	1	1	Particules métalliques
Fe Mn divers	-	-	-	-	-	1	-	1	1	-	-	-	-	Particules métalliques
Fe Cr Ni divers	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	Particules métalliques
Fe Si S Cu divers	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	1	1	Particules métalliques
Fe divers	-	-	3	4	-	3	3	1	-	2	3	6	2	Particules métalliques
Particules riches en Cuivre														
Cu (Zn) divers	-	1	-	-	-	-	-	1	-	-	1	1	-	Particules métalliques
Particules riches en Plomb														
Pb divers	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	Particules métalliques
Cendres volantes														
Cendres volantes lisses silicoalumineuses	-	-	-	1	1	2	3	3	-	2	-	1	1	Cendres volantes
Cendres volantes lisses	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	2	-	-	Cendres volantes
Cendres volantes granuleuses	-	1	1	-	-	1	1	1	-	-	1	1	1	Cendres volantes
Particules diverses														
Divers	-	-	-	2	1	1	2	-	-	-	-	1	2	Divers
Total	-	4	6	7	5	9	11	10	1	4	7	12	9	
Particules d'origine biologique :														
C divers	-	-	-	-	-	1	-	1	-	-	-	1	1	Pollens...
Total	-	-	-	-	-	1	-	1	-	-	-	1	1	
Mélanges :														
Divers	-	-	-	2	1	-	2	2	-	-	4	2	-	Mélanges
Total	-	-	-	2	1	-	2	2	-	-	4	2	-	
TOTAL	5	10	16	29	33	37	36	35	27	20	24	40	33	

Tab. VI.1 : Classement des particules de taille supérieure au micron analysées par MEAB, en surface des verres modèles Ca-K exposés à la pluie, en fonction de leur composition chimique élémentaire. Nombre et minéralogie possible de ces particules (éléments **majeurs**, mineurs et *traces*, () : éléments occasionnels)

Compositions élémentaires	Verres Ca-K exposés à l'abri de la pluie												Interprétations possibles	
	NAW1	NAW2	NAW4	NAW5	NAW6	NAW7	NAW8	NAW9	MAW1	MAW2	MAW4	MAW5	MAW6	
Particules d'origine marine :														
Na Cl divers	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	Halite + impuretés
K Cl divers	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	1	1	Sylvite + impuretés
Total	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	3	1	1	
Particules terrigènes/anthropiques (avec ou sans soufre) :														
Particules calciques														
Ca divers	-	-	3	1	1	1	1	-	-	1	-	2	-	Calcite + traces impuretés
Ca Mg divers	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Dolomite + traces impuretés
Particules siliceuses														
Si divers	-	-	3	1	2	2	3	3	-	-	-	1	1	Silice + traces impuretés
Si Mg divers	-	-	-	1	-	2	1	-	-	-	-	-	-	Forstérite (?) + traces impuretés
Particules silicoalumineuses														
Si Al divers	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	Silice + impuretés
Si Al Na (Ca) divers	-	1	-	-	-	1	1	-	-	-	-	2	-	Plagioclases (?) + impuretés
Si Al K divers	-	-	-	-	1	-	1	-	-	-	-	2	-	Illite - Muscovite - Orthose (?) + impuretés
Si Al Ca (Mg Fe) divers	-	-	-	-	-	1	-	2	-	-	-	1	-	Amphiboles - Pyroxènes (?) + impuretés
Si Al Mg Fe divers	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	Chlorites (?) + impuretés
Si Al K Mg Fe divers	-	-	-	-	-	1	1	-	-	-	-	1	-	Biotites (?) + impuretés
Particules mélanges														
Divers	2	-	3	1	1	1	2	3	-	-	4	-	1	Mélanges
Total	2	1	10	4	6	9	10	8	-	1	4	9	3	
Particules carbonées d'origine anthropique :														
Particules diverses														
C divers	1	1	1	1	1	1	4	2	1	-	-	1	-	Divers
C divers	-	-	1	1	-	2	-	2	1	-	-	-	-	Divers
Cendres volantes														
Cendres volantes poreuses	-	-	1	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	Cendres volantes
Cendres volantes spongieuses	-	-	1	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Cendres volantes
Total	1	1	4	4	1	4	4	4	2	-	-	1	-	

Compositions élémentaires	Verres Ca-K exposés à l'abri de la pluie												Interprétations possibles	
	NAW1	NAW2	NAW4	NAW5	NAW6	NAW7	NAW8	NAW9	MAW1	MAW2	MAW4	MAW5	MAW6	
Particules non carbonées d'origine anthropique :														
Particules hyper-ferrifères														
Fe divers	-	-	1	-	-	-	-	2	-	-	1	-	-	Particules métalliques
Fe Cr Ni divers	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	1	-	-	Particules métalliques
Fe divers	-	-	1	-	1	-	1	-	-	-	-	-	1	Particules métalliques
Particules riches en Cuivre														
Cu (Zn) divers	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	Particules métalliques
Particules riches en Baryum														
Ba divers	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Baryte
Particules riches en Plomb														
Pb divers	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	1	-	-	
Cendres volantes														
Cendres volantes lisses non silicoalumineuses	-	-	1	-	-	-	1	-	-	1	-	-	-	Cendres volantes
Cendres volantes granuleuses	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	Cendres volantes
Particules diverses														
Divers	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	1	1	-	Divers
Total	-	-	3	1	1	1	3	4	-	1	4	2	1	
Particules d'origine biologique :														
C divers	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	Pollens,...
Total	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	
Mélanges :														
Divers	-	-	-	-	2	2	2	1	-	-	2	2	1	Mélanges
Total	-	-	-	-	2	2	2	1	-	-	2	2	1	
TOTAL	3	2	18	9	10	17	19	17	2	2	13	15	6	

Tab. VI.2 : Classement des particules de taille supérieure au micron analysées par MEAB, en surface des verres modèles Ca-K exposés à l'abri de la pluie, en fonction de leur composition chimique élémentaire. Nombre et minéralogie possible de ces particules (éléments **majeurs**, mineurs et *traces*, () : éléments occasionnels)

Compositions élémentaires	Verres Na-K exposés à la pluie													Interprétations possibles
	NPB1	NPB2	NPB4	NPB5	NPB6	NPB7	NPB8	NPB9	MPB1	MPB2	MPB4	MPB5	MPB6	
Particules d'origine marine :														
Na Cl divers	-	-	-	-	2	1	1	1	-	-	-	-	2	Halite + impuretés
Total	-	-	-	-	2	1	1	1	-	-	-	-	2	
Particules terrigènes/anthropiques :														
Particules calciques														
Ca divers	1	-	3	3	2	2	-	1	-	1	1	2	2	Calcite + traces impuretés
Ca Mg divers	1	-	-	1	1	-	2	1	-	-	1	-	1	Dolomite + traces impuretés
Particules siliceuses														
Si divers	2	-	3	5	3	2	3	2	1	1	4	3	2	Silice + traces impuretés
Si Mg divers	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	1	-	Forstérite (?) + impuretés
Particules silicoalumineuses														
Si Al divers	-	-	-	7	1	-	-	-	-	-	-	3	1	Silice + impuretés
Si Al divers	-	-	-	1	-	-	-	1	-	1	-	-	-	Kaolinite (?) + impuretés
Si Al Na (Ca) divers	1	3	-	1	2	3	1	2	1	2	1	2	2	Plagioclases (?) + impuretés
Si Al K divers	-	-	-	3	1	3	1	1	1	-	1	-	1	Illite - Muscovite - Orthose (?) + impuretés
Si Al Ca Mg Fe divers	-	-	-	-	1	5	2	3	-	-	1	-	-	Amphiboles - Pyroxènes (?) + impuretés
Si Al Mg Fe divers	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Chlorites (?) + impuretés
Si Al K Mg Fe divers	-	-	-	2	-	1	-	-	-	-	2	1	-	Biotites (?) + impuretés
Particules mélanges														
Divers	13	7	6	5	3	5	7	2	3	5	5	5	3	Mélanges
Total	20	10	12	28	14	22	16	13	6	10	16	17	12	
Particules carbonées d'origine anthropique :														
Particules diverses														
C divers	1	-	2	-	-	1	1	2	1	-	1	1	1	Divers
C divers	1	-	2	1	-	-	2	3	-	1	1	1	-	Divers
Cendres volantes														
Cendres volantes poreuses	1	-	-	2	2	-	-	1	-	-	1	1	-	Cendres volantes
Cendres volantes spongieuses	3	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Cendres volantes
Total	6	-	4	4	2	1	3	6	1	1	3	3	1	

Compositions élémentaires	Verres Na-K exposés à la pluie													Interprétations possibles
	NPB1	NPB2	NPB4	NPB5	NPB6	NPB7	NPB8	NPB9	MPB1	MPB2	MPB4	MPB5	MPB6	
Particules non carbonées d'origine anthropique :														
Particules hyper-ferrifères														
Fe divers	1	-	-	1	1	2	-	1	3	-	2	3	1	Particules métalliques
Fe Mn divers	2	-	-	1	-	-	1	-	-	-	-	1	-	Particules métalliques
Fe Cr Ni divers	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	1	Particules métalliques
Fe divers	3	-	2	5	2	1	2	3	-	-	3	1	1	Particules métalliques
Particules riches en Cuivre														
Cu(Zn) divers	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	Particules métalliques
Particules riches en Plomb														
Pb divers	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	1	-	Particules métalliques
Cendres volantes														
Cendres volantes lisses silicoalumineuses	-	1	-	-	2	-	-	2	-	-	2	1	-	Cendres volantes
Cendres volantes lisses	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	Cendres volantes
Cendres volantes granuleuses	-	-	-	-	1	1	-	3	-	-	-	-	1	Cendres volantes
Particules diverses														
Divers	-	-	1	-	1	1	1	-	-	-	1	1	2	Divers
Total	8	1	4	7	7	5	4	10	5	-	9	8	8	
Particules d'origine biologique :														
C divers	-	-	-	-	1	1	-	-	-	-	1	1	-	Pollens,...
Total	-	-	-	-	1	1	-	-	-	-	1	1	-	
Mélanges :														
Divers	6	-	10	6	4	8	4	4	2	5	4	2	4	Mélanges
Total	6	-	10	6	4	8	4	4	2	5	4	2	4	
TOTAL	40	11	30	45	30	38	28	34	14	16	33	31	27	

Tab. VI.3 : Classement des particules de taille supérieure au micron analysées par MEAB, en surface des verres modèles Na-K exposés à la pluie, en fonction de leur composition chimique élémentaire. Nombre et minéralogie possible de ces particules (éléments **majeurs**, mineurs et *traces*, () : éléments occasionnels)

Compositions élémentaires	Verres Na-K exposés à l'abri de la pluie													Interprétations possibles
	NAB1	NAB2	NAB4	NAB5	NAB6	NAB7	NAB8	NAB9	MAB1	MAB2	MAB4	MAB5	MAB6	
Particules d'origine marine :														
Na Cl divers	-	-	-	1	2	1	2	-	-	-	3	2	3	Halite + impuretés
Total	-	-	-	1	2	1	2	-	-	-	3	2	3	
Particules terrigènes/anthropiques :														
Particules calciques														
Ca divers	-	-	-	1	2	2	2	1	1	1	-	1	1	Calcite + traces impuretés
Ca Mg divers	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	1	Dolomite + traces impuretés
Particules siliceuses														
Si divers	-	-	1	1	3	4	2	2	1	-	3	3	2	Silice + traces impuretés
Si Mg divers	-	-	1	-	-	-	1	-	1	-	-	-	-	Forstérite (?) + impuretés
Particules silicoalumineuses														
Si Al divers	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	1	-	-	Silice + impuretés
Si Al Na (Ca) divers	-	-	-	-	1	1	1	1	1	-	-	1	2	Plagioclases (?) + impuretés
Si Al K divers	-	-	2	1	1	1	-	1	1	-	-	1	-	Illite - Muscovite - Orthose (?) + impuretés
Si Al Ca Mg Fe divers	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	Amphiboles - Pyroxènes (?) + impuretés
Si Al K Mg Fe divers	-	-	-	1	-	-	-	-	2	-	-	1	-	Biotites (?) + impuretés
Particules mélanges														
Divers	9	1	-	3	2	7	5	4	6	4	6	5	4	Mélanges
Total	9	1	4	8	9	16	11	10	13	5	10	12	10	
Particules carbonées d'origine anthropique :														
Particules diverses														
C divers	1	-	2	2	-	2	1	-	2	-	2	-	1	Divers
C divers	-	-	1	-	-	1	1	1	1	1	-	1	2	Divers
Cendres volantes														
Cendres volantes poreuses	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	Cendres volantes
Cendres volantes spongieuses	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	1	-	Cendres volantes
Total	1	-	3	2	1	4	2	1	3	1	2	2	3	

Compositions élémentaires	Verres Na-K exposés à l'abri de la pluie													Interprétations possibles
	NAB1	NAB2	NAB4	NAB5	NAB6	NAB7	NAB8	NAB9	MAB1	MAB2	MAB4	MAB5	MAB6	
Particules non carbonées d'origine anthropique :														
Particules hyper-ferrifères														
Fe divers	1	-	1	-	1	1	1	-	-	-	-	-	-	Particules métalliques
Fe Mn divers	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	Particules métalliques
Fe Cr Ni divers	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	Particules métalliques
Fe divers	-	-	1	1	-	1	1	1	-	1	-	2	-	Particules métalliques
Particules riches en Cuivre														
Cu (Zn) divers	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	Particules métalliques
Particules riches en Plomb														
Pb divers	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	Particules métalliques
Cendres volantes														
Cendres volantes lisses silicoalumineuses	-	-	-	-	1	2	-	-	-	-	-	1	1	Cendres volantes
Cendres volantes lisses	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	Cendres volantes
Cendres volantes granuleuses	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	Cendres volantes
Particules diverses														
Divers	-	-	-	-	1	1	1	-	2	-	-	-	1	Divers
Total	1	-	2	1	4	5	5	3	2	1	-	5	3	
Particules d'origine biologique :														
C divers	-	-	-	-	-	1	-	2	2	1	1	1	-	Pollens,...
Total	-	-	-	-	-	1	-	2	2	1	1	1	-	
Mélanges :														
Divers	3	2	-	1	1	1	1	2	2	1	2	2	2	Mélanges
Total	3	2	-	1	1	1	1	2	2	1	2	2	2	
TOTAL	14	3	9	13	17	28	21	18	22	9	18	24	21	

Tab. VI.4 : Classement des particules de taille supérieure au micron analysées par MEAB, en surface des verres modèles Na-K exposés à l'abri de la pluie, en fonction de leur composition chimique élémentaire. Nombre et minéralogie possible de ces particules (éléments **majeurs**, mineurs et *traces*, () : éléments occasionnels)

- *Particules non carbonées d'origine anthropique*

Ces particules se répartissent en 6 sous-catégories selon la composition chimique des particules (particules hyper-ferrifères, riches en cuivre, en baryum, en plomb, cendres volantes et particules diverses).

Les particules hyper-ferrifères se répartissent elles-mêmes en 5 sous-catégories (très riches en Fe, riches en Fe et Mn, riches en Fe, Cr et Ni, riches en Fe, Si, S et Cu, divers).

Les particules riches en fer sont assez nombreuses, d'aspect généralement granuleux et de taille variant entre 4 et 50 μm (Ph. VI.9). Les particules riches en Mn (entre 5 et 9 % en poids d'oxyde) sont assez petites (entre 1 et 32 μm) et d'aspect varié. Les particules riches en Cr et Ni ont un aspect granuleux. Leur taille varie entre 4 et 60 μm . Ces particules sont probablement issues du façonnage des verres et proviennent du moule dans lequel ils ont été fondus. Les particules riches en Fe, Si, S et Cu sont rares (aspect divers, 5 μm). Les particules diverses présentent principalement un pic de Si ou de Na dû au verre support.

Les particules riches en cuivre sont principalement formées par du *laiton* (alliage Cu/Zn). Leur aspect est très varié et leur taille varie entre 4 et 700 μm .

Les particules riches en S et Ba (sulfate de baryum, *baryte*), sont très rares (une seule observée) mais de taille assez importante (35 μm).

Les particules riches en plomb ont des compositions très variées avec parfois de fortes teneurs en soufre (taille : entre 5 et 24 μm).

Les cendres volantes se répartissent en 3 classes selon leur morphologie et leur composition.

Tout d'abord, on observe les cendres volantes d'aspect lisse et de composition silicoalumineuse (Ph. VI.10). Ce sont les plus nombreuses. Leur diamètre varie entre 1 et 20 μm .

Les cendres volantes lisses peuvent avoir également d'autres compositions (généralement hyper-ferrifère ou très carbonée). Elles sont assez peu nombreuses (entre 1 et 50 μm).

D'autres cendres volantes présentent un aspect granuleux. Elles sont généralement hyper-ferrifères ou silicoalumineuses (Ph. VI.11) et leur diamètre varie entre 3 et 45 μm .

La dernière catégorie regroupe les particules dont l'origine anthropique est incontestable mais qui sont difficilement classables. Ces particules ont des compositions très diverses. Un certain nombre d'entre elles sont riches en Al ou en Ti.

- *Particules d'origine biologique*

Cette catégorie regroupe les particules dont l'origine biologique est incontestable. Les particules sont essentiellement constituées par des pollens (Ph. VI.12).

- *Mélanges*

Cette dernière catégorie est constituée par les particules dont on ne peut déterminer l'origine de façon certaine. Ces particules sont souvent des mélanges.

Il est à noter que l'on a retrouvé de nombreux fragments des verres modèles eux-mêmes (surtout des fragments des verres Ca-K). Ces fragments sont engendrés lors de la casse des verres, effectuée pour permettre leur analyse, et ils se déposent ensuite à la surface des échantillons. Leur composition caractéristique permet de les identifier immédiatement.

VI.1.2 Granulométrie des particules déposées en surface de verres modèles

L'ensemble des tailles des particules a été rassemblé dans la Fig. VI.1.

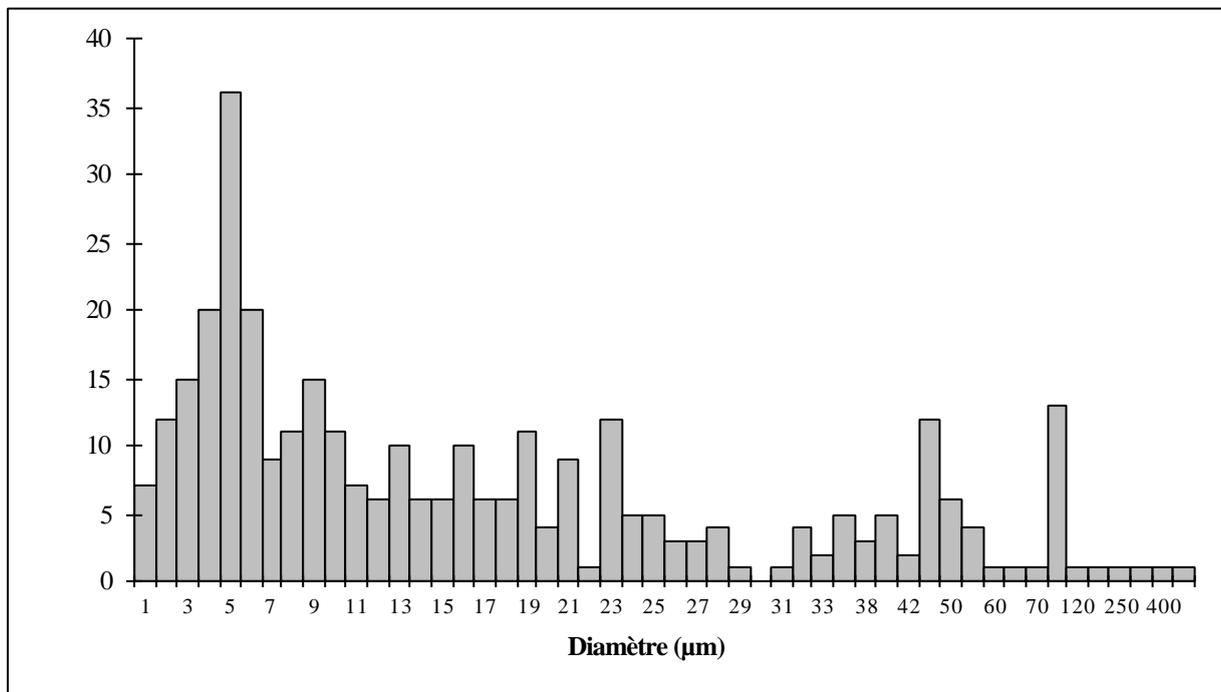


Fig. VI.1 : Répartition granulométrique des particules analysées en surface des verres modèles

Le choix des particules analysées n'a pas été fait au hasard, c'est pourquoi cette répartition granulométrique n'est pas habituelle mais on constate tout de même qu'une majorité des particules a une taille inférieure à 10 μm . Le choix s'est porté sur des particules plus grandes que le micron puisque cela permet souvent d'éviter d'avoir le spectre EDX du substrat vitreux superposé à celui de la particule analysée.

Dans l'ensemble, les particules analysées ont donc des tailles bien supérieures au micron (jusqu'à 700 μm !). Ces particules se sont déposées sur les verres par sédimentation (Renoux et Boulaud 1998).

VI.1.3 Conclusion

Il n'y a pas de différence majeure dans la nature des particules déposées selon le verre sur lequel elles ont été observées (quels que soient la composition du substrat, le mode et la durée d'exposition). Ce qui tend à montrer que le phénomène de dépôt est globalement semblable tout au long de l'année et ceci malgré les fluctuations atmosphériques.

On voit toutefois apparaître certaines différences entre les trois contextes d'observation des particules : observation dans les croûtes anciennes, observation directe après filtration de l'air parisien et enfin après dépôt en surface des verres modèles.

VI.2 COMPARAISON ENTRE LES PARTICULES ANALYSEES DANS LES CROUTES ANCIENNES, ANALYSEES APRES FILTRATION D'AIR ET ANALYSEES APRES DEPOT EN SURFACE DES VERRES MODELES

VI.2.1 Comparaison des types de particules rencontrés

La démarche générale de l'étude a été d'observer et de classer les particules aérosolaires, soit en les prélevant directement dans l'atmosphère parisienne, soit en les observant après dépôt sur une surface.

Les particules analysées sont alors classées en fonction principalement de leur composition et de leur minéralogie (Cf. III.5.2, IV.4 et VI.2).

L'environnement dans lequel les particules sont analysées (incluses dans une croûte superficielle, déposées à la surface d'un filtre Millipore ou à la surface d'un verre modèle) influence (ou a influencé) la particule et son analyse.

En effet, et ceci est particulièrement visible lors de l'étude des particules incluses dans les croûtes superficielles, la particule a interagi avec le substrat (puisqu'elle s'y trouve incluse, justement) et l'analyse ne peut dissocier de façon certaine ce qui relève du substrat de ce qui relève de la particule elle-même (superposition des deux spectres EDX).

Ceci implique certaines contraintes expérimentales et explique un certain nombre de différences entre les trois contextes d'analyse.

L'étude des particules observées après dépôt n'a pu être menée de façon statistique du fait même du contexte de l'analyse. Même lorsque l'on pratique une attaque acide du substrat, dans le cas des particules incluses dans les croûtes anciennes, les particules observées sont alors les particules insolubles et ne représentent donc pas la totalité de l'aérosol particulaire déposé (ces analyses ne seront pas retenues ici).

Par ailleurs, seules les particules de taille supérieure au micron ont été étudiées dans les croûtes anciennes et en surface des verres modèles. Ceci est dû aux difficultés d'observation surtout lors de l'étude des particules incluses dans les croûtes où, déjà, les particules microniques sont peu visibles. L'observation est également délicate sur les verres modèles puisque la surface du verre elle-même se modifie dans le temps et laisse apparaître des objets de taille submicronique difficiles à différencier de l'aérosol urbain.

Les particules retenues lors des analyses sont des particules dont la composition chimique permet de dire sans ambiguïté qu'elles sont exogènes au substrat. Il est parfois difficile de savoir précisément si ces particules sont arrivées telles quelles sur le substrat ou si elles proviennent de réaction in situ entre plusieurs particules exogènes ou entre une particule exogène et des gaz. Ceci peut être en particulier le cas pour les sels de plomb observés dans les croûtes anciennes ou pour les sels de sodium observés sur les filtres d'air. Cela a d'ailleurs peu d'importance puisque l'on ne s'intéresse qu'au résultat sur le substrat.

Il s'ensuit que les sels sulfatés de calcium et de sodium n'ont été étudiés que sur les filtrations d'air.

Dans chacun des trois contextes d'analyse on retrouve les grandes classes de particules, déterminées en fonction de l'origine de ces particules (marines, terrigènes/anthropiques, anthropiques, biogéniques, mélanges), seul la classe des particules marines est absente des particules incluses (ceci principalement à cause de la réactivité de ces particules). Lors des analyses sur filtres, on a rajouté une classe pour souligner l'importance des particules terrigènes/anthropiques en tant que vecteur de soufre (particules terrigènes/anthropiques + soufre). Cette catégorie n'a pas été maintenue pour les particules incluses dans les croûtes

sulfatées ou déposées en surface des verres modèles puisque l'on observe presque systématiquement la présence de soufre dans les analyses.

Lorsque l'on considère les diverses sous-catégories, on remarque qu'elles se retrouvent pratiquement toutes dans les trois contextes d'analyse. Des différences existent pourtant : sylvite observée uniquement sur les verres modèles, dolomite observée seulement dans les croûtes anciennes ou en surface des verres modèles, vésicules observées uniquement sur les filtrations d'air, particules hyper-ferrifères riches en Mg, Si et Ca ou en Si, Al et S observées également seulement sur les filtrations d'air, cendres volantes poreuses ou spongieuses absentes de ces filtrations. Elles proviennent soit de la rareté de ces particules, soit des difficultés d'analyses, soit de la réactivité de ces particules. Ces différences ne sont pas très significatives lorsque l'on considère les différentes espèces ferrifères ou calciques puisque ces particules sont, de toute façon, faiblement représentées. En revanche, l'absence des vésicules peut avoir des répercussions importantes. En effet, ces particules sont très nombreuses dans l'air filtré et sont un important vecteur de soufre. Si leur absence découle de leur réactivité cela signifie qu'il faut en tenir compte en tant que vecteur de soufre lors de la formation des néocristallisations sulfatées. Mais si leur absence est réelle, c'est-à-dire, si elles ne se déposent effectivement pas, cela signifie que l'apport en soufre s'effectue essentiellement par le dépôt sec du dioxyde de soufre.

Outre ces différences de catégories de particules, une même catégorie peut parfois rassembler des particules d'origines diverses, telles que la catégorie des particules plombifères qui rassemble à la fois des particules de plomb présentes dans l'atmosphère parisienne et également des particules de sels de plomb engendrées in-situ lors de l'altération des plombs de scellement dans le cas des croûtes anciennes.

On peut se demander également s'il y a une modification de l'importance relative des différentes classes de cet aérosol. En effet, par exemple, l'étude des particules incluses indique un grand nombre de particules de baryte alors que ce minéral est rare dans les deux autres analyses. De même, les cendres volantes semblent moins nombreuses à l'heure actuelle que par le passé, à l'inverse des particules de cuivre. Il n'est pas possible de tirer des conclusions concernant les nouvelles formes de pollution liées aux émissions diesel puisque ni les suies ni les vésicules n'ont été observées dans les croûtes anciennes (à la différence des amas de suies ou amas floconneux).

Cette étude permet ainsi de souligner une évolution possible de l'atmosphère parisienne dans le temps.

VI.2.2 Comparaison de la granulométrie des particules rencontrées

Lorsque l'on compare la répartition granulométrique des particules analysées on observe quelques différences qui, là aussi, peuvent provenir en partie de la démarche expérimentale analytique.

La principale différence provient de la nature non statistique de l'analyse des particules déposées dans les croûtes anciennes ou en surface des verres modèles puisque l'on n'observe pas du tout la distribution mono-modale classique.

Mais il apparaît une autre différence qui n'est pas seulement due à la démarche analytique, à savoir la taille moyenne de ces répartitions granulométriques. En effet, les médianes des trois répartitions granulométriques ont des valeurs très variables selon les contextes d'analyses : 7 μm pour les particules incluses, 1 μm pour les particules filtrées et 12 μm pour les particules déposées en surface des verres modèles. Cette grande disparité reflète en partie le choix d'analyser des particules déposées assez grandes. Pourtant cette différence peut indiquer d'autres choses : que les filtrations d'air ne sont pas représentatives de l'ensemble de l'aérosol particulaire et qu'un tri granulométrique s'effectue au cours de la filtration, et qu'ainsi la fraction grosse de l'aérosol ($> 4 \mu\text{m}$) est fortement sous-estimée, que ces grosses particules sont tellement rares en nombre que l'étude statistique des filtrations ne les met pas en évidence et/ou que ces grosses particules ont nettement tendance à se déposer sur le matériau préférentiellement aux particules plus fines.

VI.2.3 Fonction de transfert ?

Cette étude particulière permet, malgré ses lacunes, de prendre conscience de la complexité de l'aérosol particulaire parisien. Elle permet de mettre également en évidence les grandes tendances générales de ce que l'on appelle la fonction de transfert entre l'atmosphère et le substrat vitreux.

Un tri s'effectue entre ces deux milieux. Ce tri n'est pas essentiellement d'ordre minéralogique puisque l'on retrouve les mêmes types de particules quel que soit le contexte d'analyse. A l'opposé, il existe un important tri granulométrique qui favorise le dépôt des grosses particules. Ceci est très important car il est alors nécessaire de déterminer qui elles sont et surtout dans quelle fraction granulométrique se trouvent les particules atmosphériques pouvant intervenir dans les processus d'altération des verres, en tant que vecteurs de soufre ou en tant que catalyseurs de son oxydation, par exemple.

Ceci signifie que l'apport de soufre par le dépôt d'aérosols est effectué principalement par les particules terrigènes soufrées et par les larges amas de suies, ce qui limite cet apport, et qu'ainsi l'apport en soufre s'effectue essentiellement par le dépôt du dioxyde de soufre.

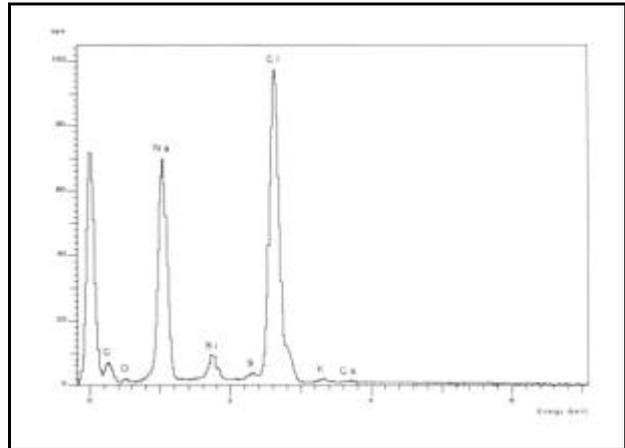
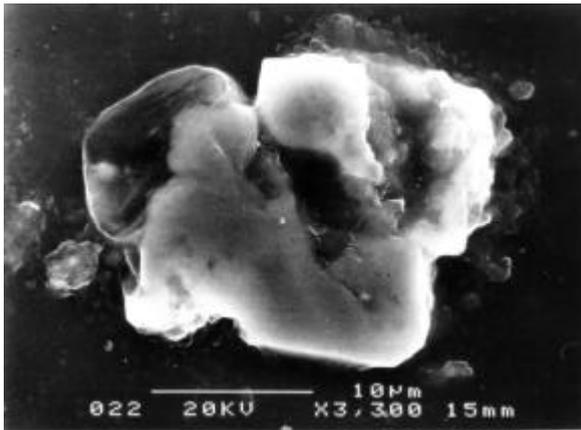
VI.2.4 Conclusion

L'aérosol, sous sa forme particulaire, intervient dans la composition des croûtes superficielles observées sur les verres anciens. Il intervient de façon physique en tant que constituant à part entière mais également en tant que vecteur d'éléments susceptibles d'accélérer ou de favoriser la formation de ces croûtes.

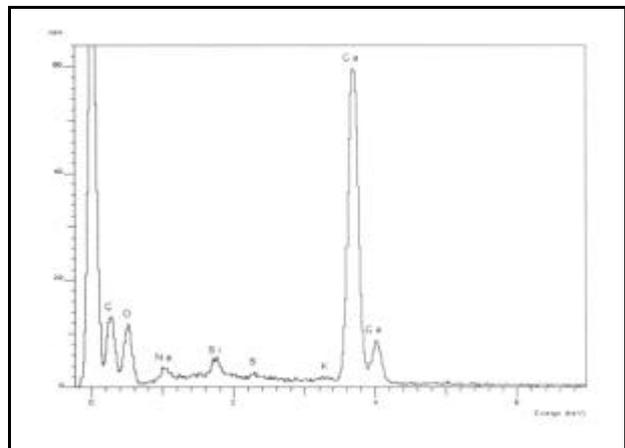
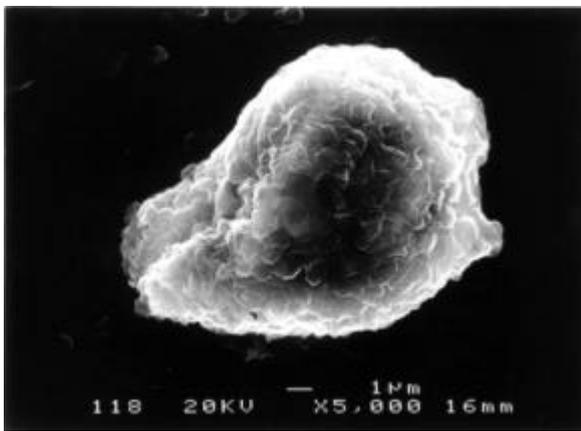
Les grosses particules ($> 1 \mu\text{m}$) ont tendance à se déposer de façon préférentielle. Leur importance en tant que vecteur de soufre ne paraît pas très grande mais la question du dépôt des vésicules carbonées riches en soufre reste posée.

La nature du dépôt de l'aérosol évolue dans le temps et semble suivre globalement l'évolution de la composition aérosolaire de l'atmosphère.

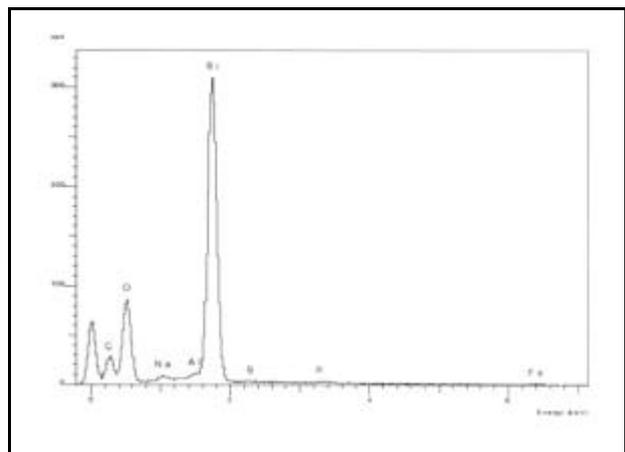
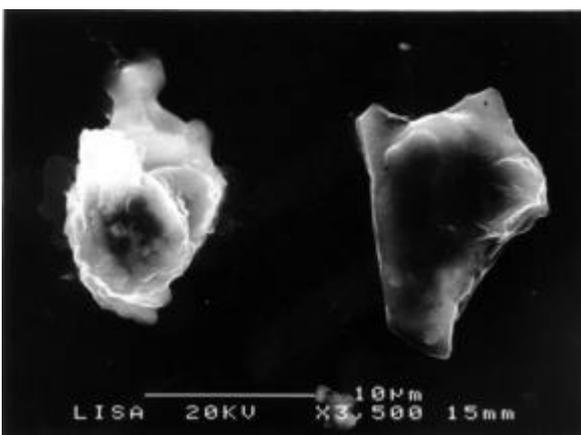
Ainsi, le rôle de l'aérosol semble plutôt provenir de son action en tant que point de nucléation des néocristallisations ou, peut-être, en tant que catalyseur de l'oxydation du soufre. C'est pourquoi il est nécessaire d'étudier d'autres sources possibles pour les apports des constituants des croûtes, tels que le soufre par exemple.



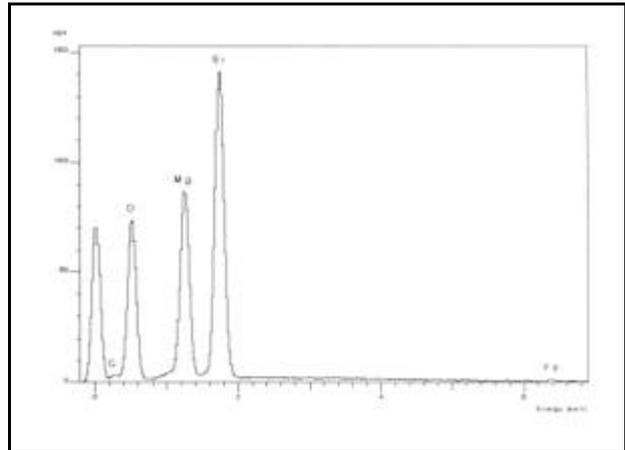
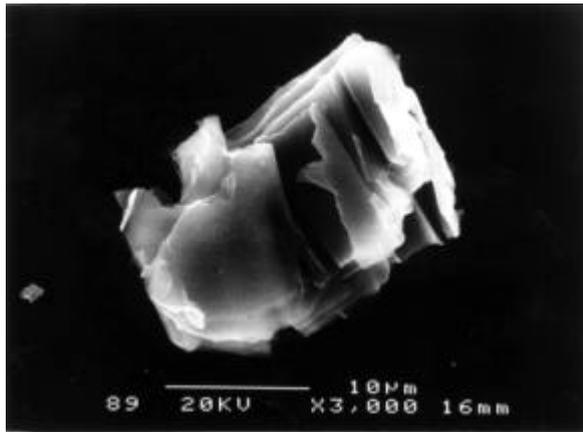
Ph. VI.1 : Morphologie et composition élémentaire d'un cristal de NaCl (halite ?) observé sur un verre Na-K exposé 12 mois à la pluie.
(MEAB – électrons secondaire – x3300)



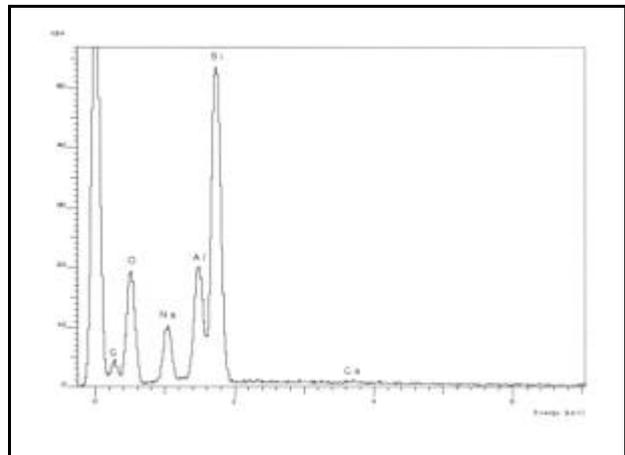
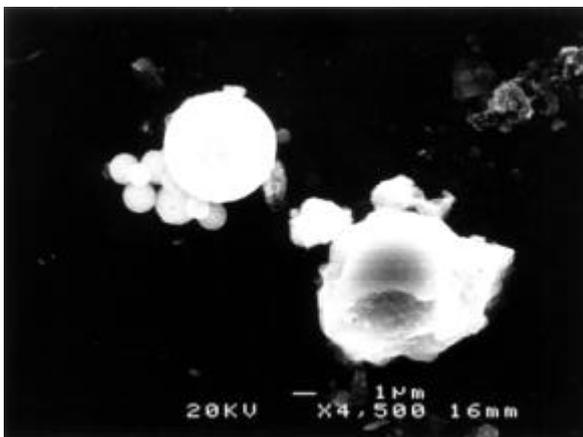
Ph. VI.2 : Morphologie et composition élémentaire d'une particule terrigène/anthropique riche en Ca (calcite ?) observée sur un verre Na-K exposé 2 mois à la pluie, à partir de mai.
(MEAB – électrons secondaire – x5000)



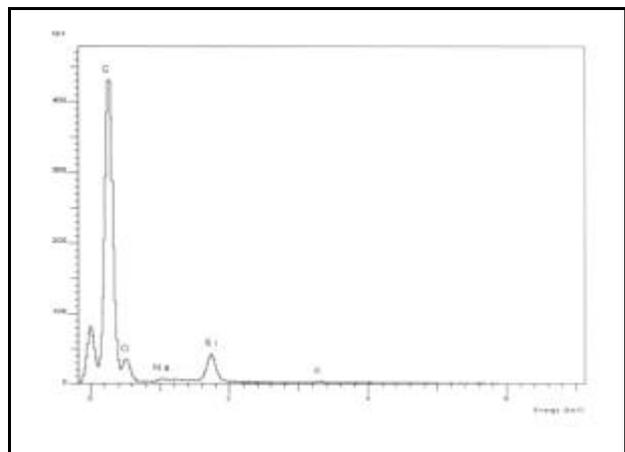
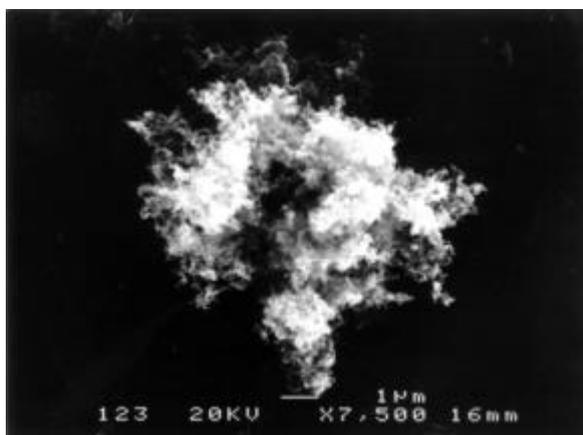
Ph. VI.3 : Morphologie et composition élémentaire d'une particule terrigène/anthropique riche en Si (silice ?) (à droite) observée en surface d'un verre Na-K exposé 1 mois à la pluie, à partir de novembre.
(MEAB – électrons secondaire – x3500)



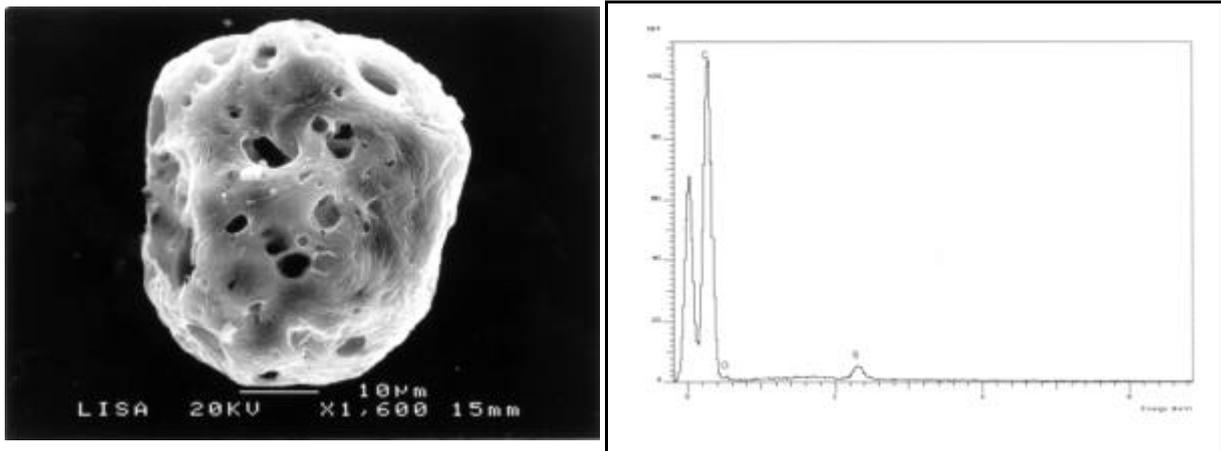
Ph. VI.4 : Morphologie et composition élémentaire d'une particule terrigène/anthropique riche en Si et en Mg (forstérite ?) observée sur un verre Na-K exposé 1 mois à l'abri de la pluie, à partir de novembre.
(MEAB – électrons secondaire – x3000)



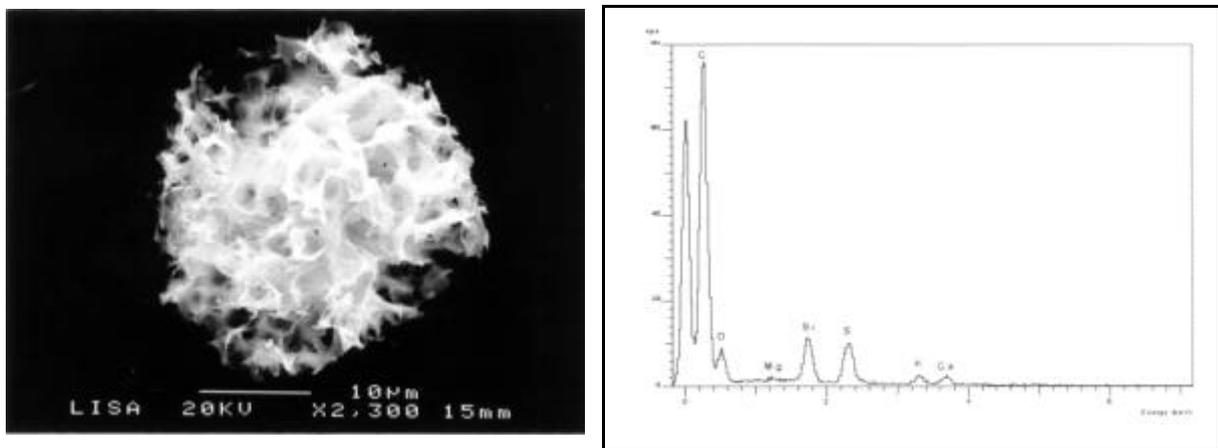
Ph. VI.5 : Morphologie et composition élémentaire d'une particule terrigène/anthropique riche en Si, en Al et en Na (feldspath plagioclase sodique ?) (à droite) observée sur un verre Ca-K exposé 6 mois à la pluie.
(MEAB – électrons secondaire – x4500)



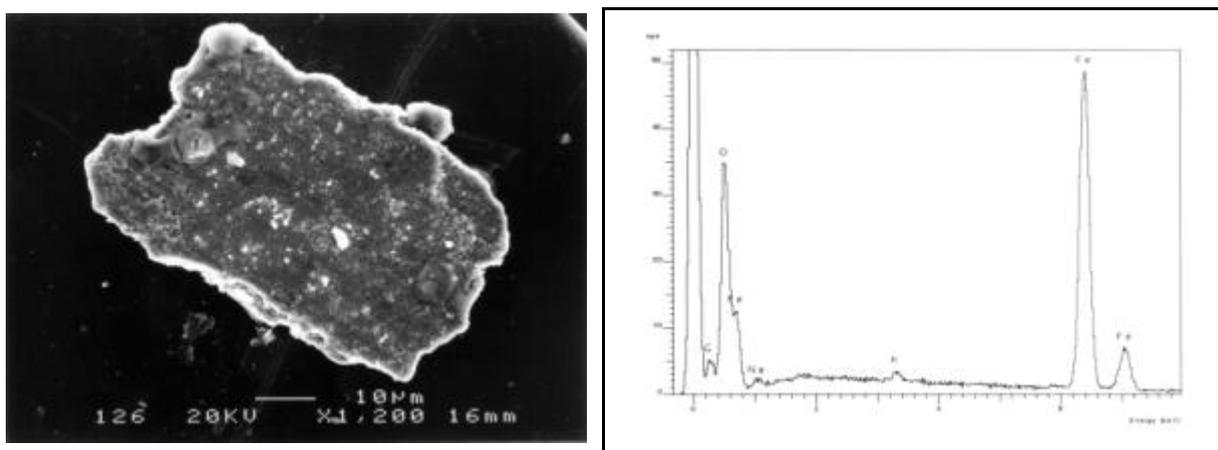
Ph. VI.6 : Morphologie et composition élémentaire d'un amas carboné observé sur un verre Na-K exposé 2 mois à la pluie, à partir de mai.
(MEAB – électrons secondaire – x7500)



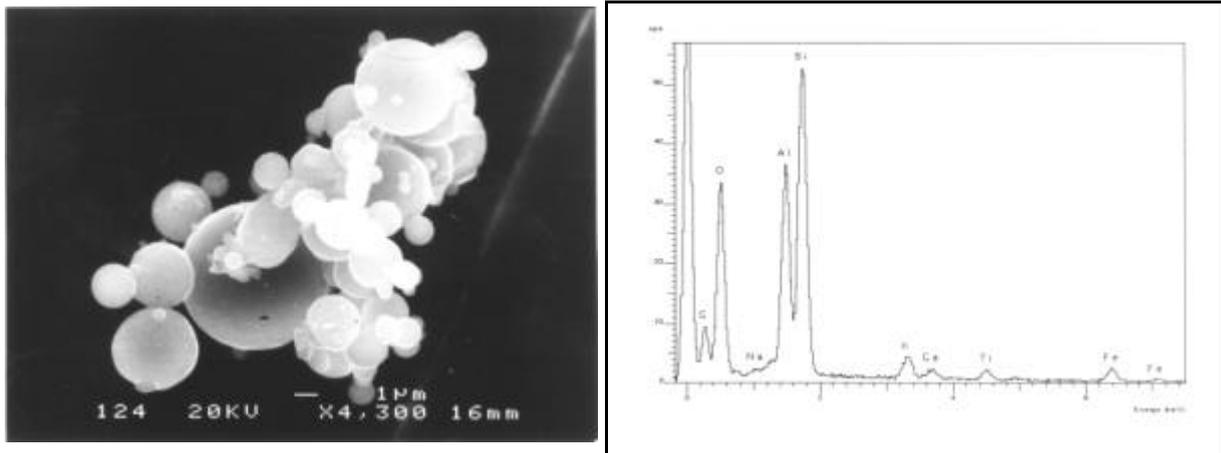
Ph. VI.7 : Morphologie et composition élémentaire d'une cendre volante poreuse carbonée observée sur un verre Na-K exposé 1 mois à la pluie, à partir de mai.
(MEAB – électrons secondaire – x1600)



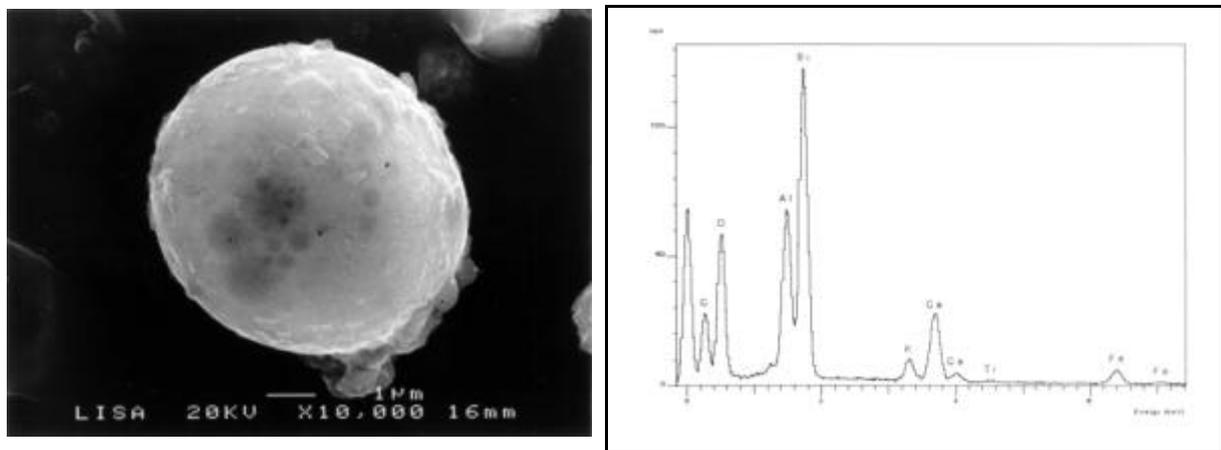
Ph. VI.8 : Morphologie et composition élémentaire d'une cendre volante spongieuse carbonée observée sur un verre Ca-K exposé 1 mois à la pluie, à partir de mai.
(MEAB – électrons secondaire – x2300)



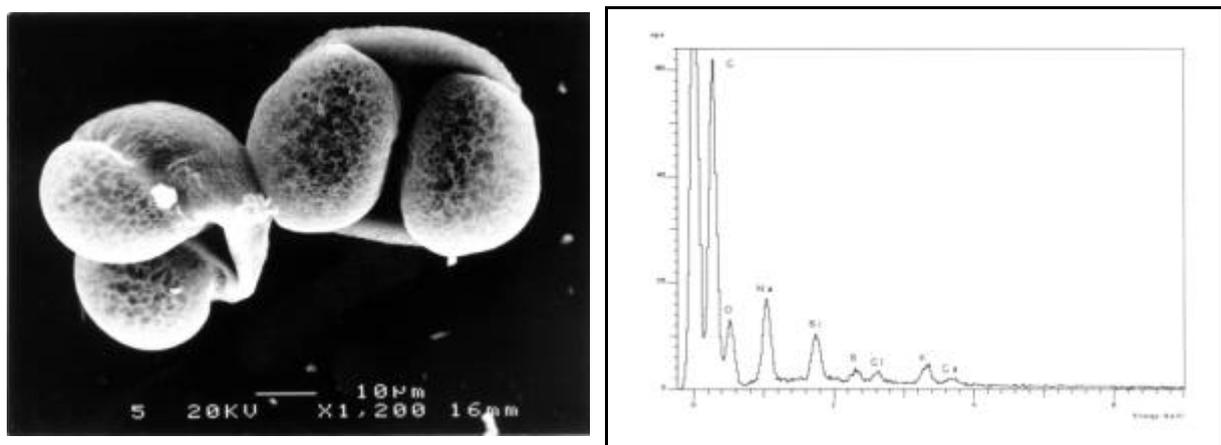
Ph. VI.9 : Morphologie et composition élémentaire d'une anthropique hyper-ferrifère observée sur un verre Na-K exposé 6 mois à la pluie.
(MEAB – électrons secondaire – 1200)



Ph. VI.10 : Morphologie et composition élémentaire d'un amas de sphérules lisses silicoalumineuses observé sur un verre Ca-K exposé 12 mois à la pluie.
(MEAB – électrons secondaire – x4300)



Ph. VI.8 : Morphologie et composition élémentaire d'une sphérule granuleuse silicoalumineuse observée sur un verre Ca-K exposé 1 mois à la pluie, à partir de mai.
(MEAB – électrons secondaire – x2000)



Ph. VI.8 : Morphologie et composition élémentaire de deux pollens observés sur un verre Na-K exposé 6 mois à la pluie.
(MEAB – électrons secondaire – x650)