



**Développement d'une méthode de
caractérisation des contributions
des sources fixes aux émissions
atmosphériques de particules
utilisant le traçage multi-isotopique.**

**Application au cas de
l'agglomération parisienne**

**Development of a method for characterising
contributions of point sources to
atmospheric emissions of particles using a
multi-isotopic approach. Application to the
urban area of Paris**

Rapport final

BRGM/RP-53335-FR
Juillet 2004

BRGM
Service ANA/ISO
3 ave Claude Guillemin 45060 Orléans Cedex 2
David WIDORY
02 38 64 47 72

Contrat n° 0274073
Notification : 01/10/2002
Durée : 24 mois
Emmanuel FIANI

ADEME



Agence de l'Environnement
et de la Maîtrise de l'Energie



Géosciences pour une Terre durable

brgm

**Développement d'une méthode de
caractérisation des contributions
des sources fixes aux émissions
atmosphériques de particules
utilisant le traçage multi-isotopique.**

**Application au cas de
l'agglomération parisienne**

**Development of a method for characterising
contributions of point sources to
atmospheric emissions of particles using a
multi-isotopic approach. Application to the
urban area of Paris**

Rapport final

Étude réalisée dans le cadre des opérations
de Recherche

**D. WIDORY, BRGM
E. FIANI, ADEME
Y. LE MOULLEC, LHVP
S. GRUSON, CPCU
O. GAYRARD, SYCTOM**

ADEME



Agence de l'Environnement
et de la Maîtrise de l'Énergie



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Mots clés : PM10, isotopes stables du carbone et de l'azote, isotopes radiogéniques du plomb et du strontium, sources fixes.

En bibliographie, ce rapport sera cité comme suit :

D. Widory, E. Fiani, Y. Le Moullec, S. Gruson, O. Gayraud. 2004. Développement d'une méthode de caractérisation des contributions des sources fixes aux émissions atmosphériques de particules utilisant le traçage multi-isotopique. Application au cas de l'agglomération parisienne. 115 pages, 54 figures, 19 tableaux. BRGM/RP-53335-FR.

Synthèse

Depuis la mise en évidence de leur impact sanitaire sur la population, les aérosols font l'objet d'une surveillance accrue. En effet, des études épidémiologiques ont réussi à mettre en évidence des relations entre la concentration de particules dans l'air et certaines pathologies telles que des effets bronchospastiques, symptômes respiratoires aigus chez les asthmatiques et altération de la fonction respiratoire chez l'enfant. Actuellement, les réseaux de surveillance de la qualité de l'air tels que AIRPARIF, observent, dans les agglomérations de plus de 100 000 habitants, des niveaux de pollution particulaire supérieurs à ce qu'ils devront être en 2005. Se pose donc le problème de la réduction de ces teneurs en aérosols. Afin d'y remédier, il est nécessaire de connaître les impacts respectifs de chaque type d'émetteur dans le but de prendre les décisions politiques nécessaires. Les études chimiques « classiques », se basant principalement sur l'étude de la chimie et/ou de la morphologie des particules, ont jusqu'à présent montré leurs limites. Il est à l'heure actuelle impossible de lier une particule prélevée dans l'atmosphère à sa source émettrice. Cette étude se propose donc d'utiliser, de manière novatrice, deux systématiques isotopiques afin de tracer l'origine des aérosols en milieu urbain. Le choix des isotopes stables du carbone et de l'azote, et des isotopes radiogéniques du plomb et du strontium se justifie par le fait qu'ils permettent de caractériser à la fois la partie organique et la partie inorganique des aérosols. Le site fixe choisi à Paris est le Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris.

La première phase de cette étude, consistant à essayer de définir des signatures (chimiques et isotopiques) propres à chaque type d'émission de sources fixes, montre des résultats très prometteurs dans le cas des systématiques du carbone et du strontium (les résultats sont plus contrastés pour le plomb). La combinaison de ces traceurs se révèle donc un outil puissant de discrimination des différents acteurs « fixes » de la pollution atmosphérique en milieu urbain.

Les prélèvements réalisés en milieu ambiant, révèlent en premier lieu un fort taux d'empoussièrement de l'atmosphère de la capitale. Les concentrations moyennes dans l'air observées sont proches des $40 \mu\text{g.m}^{-3}$, et peuvent dépasser les $70 \mu\text{g.m}^{-3}$.

L'étude des différentes systématiques isotopiques met en avant la forte implication des émissions des sources fixes, et notamment des chaufferies (autres que celles utilisant du charbon), par rapport aux émissions des incinérateurs urbains, qui semblent plus anecdotiques (bien qu'isotopiquement décelables). Les isotopes montrent de plus qu'il peut exister une différence d'origine entre les phases organiques et inorganiques des particules. L'intérêt de la méthode réside alors dans le fait que la caractérisation multi-isotopique permet de déconvoluer les différents signaux en présence.

La systématique de l'azote montre qu'il existe des processus secondaires de formation de l'azote. Qui plus est, ces processus semblent être différents suivant la période de l'année. Les isotopes devraient donc à terme permettre de tracer l'origine de l'azote primaire et de l'azote secondaire (principalement issu de la dégradation des NOx, et de leur passage de la phase gazeuse à la phase solide).

La comparaison des résultats obtenus lors de la campagne d'hiver et celle d'été tend à montrer qu'il existe des différences notoires entre les 2 périodes pour certaines systématiques isotopiques :

1. Carbone : Si l'impact des chaufferies, et notamment celles utilisant du fuel domestique, et dans une moindre mesure celles au gaz naturel, est prépondérant en hiver, en été cela n'est plus le cas. En effet, l'impact des rejets d'incinérateurs urbains est parfois décelables, ainsi qu'une autre source de pollution qui pourrait être les sources fixes (cette hypothèse sera à vérifier par une caractérisation des émissions du trafic automobile).
2. Azote : Comme décrit précédemment, l'azote mesuré dans les PM10 a, pour part, une origine secondaire. Les isotopes stables de l'azote semblent être d'excellents traceurs de l'avancement de ce processus de formation, et semblent mettre en avant que les processus conduisant à la formation de l'azote secondaire sont différents entre l'hiver et l'été.
3. Plomb et strontium : Au contraire de la phase organique, quelle que soit la période de prélèvement, les isotopes du plomb et du strontium ne mettent pas en avant de différence significative d'origine de la phase inorganique au cours de l'année.

Les résultats de cette première étude sont encourageants dans le sens où ils démontrent clairement la viabilité des outils multi-isotopiques dans la détermination des sources de particules atmosphériques en milieu urbain. Ceci représente une avancée par rapport aux études classiques de chimie et caractérisation minérale. Ces méthodes ne doivent pas entrer en compétition, mais plutôt être vues comme complémentaires, offrant ainsi aux décideurs un outil global précis, sensible, rapide d'aide à la décision lors de la gestion d'épisodes de crise.

Sommaire

Introduction.....	13
1 Généralités.....	15
1.1 La pollution atmosphérique particulaire	15
1.1.1 Distribution de taille.....	15
1.1.2 Composition chimique et formation	17
1.1.3 Le plomb dans les particules atmosphériques	19
1.1.3.1 Le plomb dans les carburants.....	19
1.1.3.2 Le plomb dans les activités industrielles	20
1.1.4 Influence des particules sur la santé publique	21
1.1.5 Dispersion de la matière particulaire dans l'atmosphère	24
1.2 Les isotopes du carbone, de l'azote, du plomb et du strontium.....	24
1.2.1 Les isotopes stables du carbone et de l'azote	25
1.2.2 Les isotopes radiogéniques du plomb et du strontium.....	26
1.3 État des lieux sur les compositions isotopiques des particules atmosphériques..	26
1.3.1 Isotopes du carbone.....	26
1.3.2 Isotopes de l'azote	29
1.3.3 Isotopes du plomb.....	30
1.3.4 Isotopes du strontium.....	30
2 Méthodes analytiques.....	33
2.1 Le carbone	33
2.1.1 La technique de combustion en tubes scellés	33
2.1.2 L'extraction sous vide du CO ₂ issu de la combustion	34
2.1.3 Mesure des blancs en carbone	35
2.1.4 La spectrométrie de masse à source gazeuse	35
2.2 L'azote	36
2.2.1 L'introduction des tubes scellés	37
2.2.2 La purification des échantillons	38
2.2.3 La quantification de l'azote.....	38
2.2.4 Les blancs d'analyse.....	38
2.2.5 L'analyse isotopique.....	39

2.2.6	Comparaison des compositions isotopiques mesurées sur les nitrates et l'ammonium.....	41
2.3	Le plomb	42
2.3.1	Passage en solution.....	42
2.3.2	Analyse isotopique du plomb par ICP-MS-MC.....	43
2.3.3	Comparaison des rapports isotopiques mesurés suivant le type d'attaque acide	44
2.4	Le strontium	47
2.4.1	Rendement d'extraction des attaques acides	47
2.4.2	Analyse isotopique du strontium	48
2.4.2.1	Séparation chimique du Sr sur résine.....	48
2.4.2.2	Analyse par spectrométrie de masse.....	48
2.4.2.3	Reproductibilité du standard de Sr NBS 987 et blancs de Sr ...	49
2.4.3	Comparaison des rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesurés suivant le type d'attaque acide.....	49
3	Échantillons.....	51
3.1	Les sources fixes	51
3.1.1	CPCU	51
3.1.2	SYCTOM.....	52
3.1.3	Compagnie parisienne de chauffage anonyme.....	53
3.2	Les prélèvements atmosphériques.....	53
4	Résultats	57
4.1	Les sources fixes de pollution.....	57
4.1.1	Caractérisation chimique des émissions.....	57
4.1.2	Composition isotopique en carbone : $\delta^{13}\text{C}$	59
4.1.3	Fractionnement isotopique induit par les phénomènes de combustion	61
4.1.4	Rapports isotopiques du plomb : ^{208}Pb , ^{207}Pb , ^{206}Pb , ^{204}Pb	63
4.1.5	Compositions isotopiques en azote : $\delta^{15}\text{N}$	66
4.1.6	Rapports isotopiques du strontium : $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	67
4.2	Synthèse sur la caractérisation multi-isotopique des rejets particuliers de sources fixes à Paris	70
4.3	Les prélèvements atmosphériques.....	71
4.3.1	Concentration de PM10 dans l'air	71

Campagne d'hiver.....	72
Campagne d'été	72
4.3.2 Concentrations et compositions isotopiques en carbone ($\delta^{13}\text{C}$) des particules.....	75
4.3.3 Concentrations et compositions isotopiques en azote ($\delta^{15}\text{N}$) dans les particules.....	77
Campagne d'hiver.....	78
Campagne d'été	79
4.3.4 Concentrations et rapports isotopiques en plomb des particules.....	82
4.3.5 Concentrations et rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans les particules	84
5 Discussion	87
5.1 Caractérisation chimique des prélèvements atmosphériques	87
5.2 Les isotopes du carbone.....	93
5.3 les isotopes de l'azote	95
5.4 Les isotopes du plomb.....	97
5.5 Les isotopes du strontium.....	102
Campagne d'hiver.....	102
Campagne d'été	103
Conclusions	105
Références	107

Liste des figures

Figure 1. Caractéristiques physiques des particules atmosphériques.....	15
Figure 2. Distributions numérique, surfacique et volumétrique typiques des aérosols urbains	16
Figure 3. Distributions numérique, surfacique et volumétrique typiques des aérosols ruraux.....	17
Figure 4. Distribution de taille et de composition chimique d'un aérosol urbain typique	18
Figure 5. Émissions de plomb dans l'air en France métropolitaine	21
Figure 6. Schéma anatomique de l'appareil respiratoire humain	22
Figure 7. Élimination et dispersion des polluants particulaires dans l'atmosphère.....	24
Figure 8. $\delta^{13}\text{C}$ des particules en fonction de leur concentration en carbone dans l'atmosphère marine	28
Figure 9. $\delta^{15}\text{N}$ des ions ammonium et nitrates de particules atmosphériques provenant de Boulder, Colorado.....	29
Figure 10. Exemple de variations du rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	31
Figure 11. Four mobile monté sur la ligne à vide permettant la purification du CuO....	33
Figure 12. Ligne d'extraction sous vide.	34
Figure 13. Calibration de la jauge Keller à l'aide de quantités connues de CO_2	35
Figure 14. Schéma du spectromètre de masse dynamique à double collecteur.....	36
Figure 15. Schéma de la ligne d'extraction et du spectromètre de masse statique.....	37
Figure 16. Un exemple d'analyse du $\delta^{15}\text{N}$ par spectrométrie de masse statique.....	40
Figure 17. Pourcentages d'extraction du plomb par attaque acide HBr.	42
Figure 18. Schéma de fonctionnement du NEPTUNE.....	43
Figure 19. Comparaison des rapports isotopiques du plomb total et obtenu après attaque acide HBr.	45
Figure 20. Erreur relative isotopique induite par l'utilisation de l'attaque acide HBr....	46
Figure 21. Pourcentages d'extraction du strontium par attaque acide HBr.	47
Figure 22. Réseau d'implantation de la CPCU à Paris et petite couronne.	51
Figure 23. Implantation des sites SYCTOM en région parisienne.....	52
Figure 24. Localisation des échantillons d'air ambiant.	54
Figure 25. Relations entre les divers composés chimiques dans les émissions des sources fixes.....	58
Figure 26. Variations des concentrations en carbone et $\delta^{13}\text{C}$ dans les émissions de sources fixes.....	61

Figure 27. Relations entre les compositions isotopiques en carbone des combustibles et de leurs poussières de combustion.	62
Figure 28. Variations des rapports isotopiques en plomb dans les émissions des sources fixes.	65
Figure 29. Variations des concentrations en azote et des $\delta^{15}\text{N}$ dans les rejets particuliers des sources fixes à Paris.	67
Figure 30. Variations des concentrations en strontium et des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans les rejets particuliers des sources fixes à Paris.	69
Figure 31. Évolution de la concentration dans l'air des PM10.	72
Figure 32. Distribution des concentrations de PM10 mesurées dans l'air de Paris.	73
Figure 33. Concentrations en PM10 en Allemagne et dans le monde (villes de plus de 10^5 habitants).	74
Figure 34. Variations des $\delta^{13}\text{C}$ mesurés dans les PM10 au cours du temps.	77
Figure 35. Histogrammes des distributions des concentrations et compositions isotopiques en azote dans les PM10.	79
Figure 36. $\delta^{15}\text{N}$ des ions ammonium et nitrates de particules atmosphériques provenant de Boulder (Moore, 1977).	80
Figure 37. Concentrations et compositions isotopiques en azote dans les prélèvements atmosphériques.	81
Figure 38. Histogrammes des rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dans les phases HBr et HF des 2 campagnes de prélèvement de PM10.	84
Figure 39. Distribution des rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans les PM10.	86
Figure 40. Traçage chimique des sources de PM10 : attaque HBr et attaque HF (campagne d'hiver).	88
Figure 41. Traçage chimique des sources de PM10 : attaque HBr et attaque HF (campagne d'été).	89
Figure 42. Traçage chimique des sources de PM10 : poussières totales	90
Figure 43. Traçage chimique des sources de PM10 : poussières totales (campagne d'été).	91
Figure 44. Comparaison du traçage chimique des sources de PM10 entre les deux campagnes de prélèvement (poussières totales).	92
Figure 45. Variations des concentrations en carbone et $\delta^{13}\text{C}$	93
Figure 46. Contributions des sources fixes en PM10 vues par les isotopes du carbone.	94
Figure 47. Contributions des sources fixes en PM10 vues au travers des compositions isotopiques de l'azote.	96
Figure 48. Contributions des sources fixes en PM10 vues au travers des rapports isotopiques du plomb : attaques acides HBr et HF (campagne d'hiver).	98
Figure 49. Contributions des sources fixes en PM10 vues au travers des rapports isotopiques du plomb : attaques acides HBr et HF (campagne d'été).	99

Figure 50. Contributions des sources fixes en PM10 vues au travers des rapports isotopiques du plomb (campagne d'hiver) : poussières totales.	100
Figure 51. Contributions des sources fixes en PM10 vues au travers des rapports isotopiques du plomb (campagne d'été) : poussières totales.	101
Figure 52. Comparaison des distributions des rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ entre les deux campagnes de prélèvement.	102
Figure 53. Contributions des sources fixes en PM10 vues par la systématique du strontium (campagne d'hiver).	103
Figure 54. Contributions des sources fixes en PM10 vues par la systématique du strontium (campagne d'été).	104

Liste des tableaux

Tableau 1. Pouvoir de pénétration des particules atmosphériques dans l'appareil respiratoire humain.	23
Tableau 2. Signatures isotopiques moyennes des principales sources continentales de particules atmosphériques fines	28
Tableau 3. Mesure de blancs en carbone sur les filtres vierges.....	35
Tableau 4. Comparaison des concentrations en azote et $\delta^{15}\text{N}$ mesurés sur NO_3 et NH_4	41
Tableau 5. Comparaison des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre les attaques acides HBr et HF. 49	
Tableau 6. Synthèse des prélèvements effectués par l'APPAVE sur les sites de la CPCU.....	52
Tableau 7. Valeurs moyennes en 2001 des rejets de polluants par le SYCTOM.....	53
Tableau 8. Valeurs de blancs mesurés sur filtres vierges.	54
Tableau 9. Concentrations en carbone, azote, plomb et strontium des rejets de sources fixes à Paris.	57
Tableau 10. $\delta^{13}\text{C}$ des émissions de sources fixes à Paris.....	60
Tableau 11. Rapports isotopiques du plomb dans les émissions de sources fixes à Paris.....	64
Tableau 12. $\delta^{15}\text{N}$ des émissions de sources fixes à Paris.....	66
Tableau 13. Rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des émissions de sources fixes à Paris.	68
Tableau 14. Concentrations de PM10 dans l'air de Paris pour l'ensemble des têtes de prélèvement.	71
Tableau 15. Concentration en carbone et $\delta^{13}\text{C}$ des PM10 prélevées à Paris.	76
Tableau 16. Concentrations en azote et $\delta^{15}\text{N}$ des prélèvements de PM10 à Paris.....	78
Tableau 17. Concentrations et rapports isotopiques en plomb dans les PM10 après attaque acide HBr.	82
Tableau 18. Concentrations et rapports isotopiques en plomb dans les PM10 après attaque acide HF.	83
Tableau 19. Concentrations en strontium et rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans les PM10 atmosphériques.	85

Introduction

"Dès que j'aurai laissé derrière moi l'oppressant air de la ville et la puanteur des cheminées qui, une fois leurs feux allumés, vomissent toutes les pestilentes fumées et suies qu'elles contiennent, je me sentirai tout à fait un autre homme."

Sénèque

I l aura fallu attendre l'approche du XXI^{ème} siècle pour que l'être humain prenne conscience que son mode de vie pouvait avoir une influence sur son environnement. Les perturbations qu'il engendre peuvent atteindre des proportions telles que l'environnement, dans lequel il évoluait jusqu'alors naturellement, peut quelquefois devenir nocif pour lui. En ne citant que l'atmosphère, il est possible de dresser une liste d'exemples tels que la destruction de la couche d'ozone aux pôles par les chloro-fluoro-carbones, les retombées radioactives suite à des accidents nucléaires, l'augmentation des concentrations de CO₂ favorisant l'effet de serre, la fréquence des pics de pollution en milieu urbain, Cette prise de conscience transparaît aussi bien dans le monde scientifique que dans le "civil" (notamment grâce à un battage médiatique conséquent). Cela se traduit par un intérêt croissant porté par la communauté scientifique aux problèmes de perturbations du climat.

Le phénomène de pollution de l'air n'est pas nouveau en soi. Depuis 500.000 ans que l'Homme maîtrise le feu, la combustion rejette dans l'atmosphère de nombreux sous-produits (particules, CO₂, CO, NO_x ...). La révolution industrielle du XIX^{ème} siècle a eu pour effet d'augmenter considérablement les concentrations de ces produits indésirables dans l'air ce qui, dès le 15 octobre 1810 justifiait déjà, en France, un décret impérial de protection du voisinage des entreprises industrielles. Les cinq dernières décennies n'ont fait qu'accélérer le rythme des rejets rendant actuellement la pollution atmosphérique préoccupante.

En milieu urbain, le rôle et l'importance de la chimie atmosphérique des composés organiques issus de l'activité humaine ont été établis pour la première fois il y a environ 50 ans par Haagen-Smit (1952) lors d'études sur le brouillard photochimique de Los Angeles. Déjà, dès le tournant du siècle, Chamberlin (1899) et Arrhenius (1896, 1903) avaient suggéré que le CO₂ ajouté dans l'air par la combustion des énergies fossiles pourrait s'accumuler dans l'atmosphère et contribuer à une augmentation de la concentration de ce gaz. Par la suite, la compréhension des phénomènes de pollution atmosphérique en milieu urbain est devenue un sujet de préoccupation majeur (e.g. Seinfeld, 1989; Mage *et al.*, 1996).

De nombreuses études ont tenté de déterminer la part des différentes sources urbaines de pollution atmosphérique (e.g. Cullis et Hirschler, 1989; Graedel *et al.*, 1993; Dor *et al.*, 1995; McLaren *et al.*, 1996). L'outil utilisé dans la quasi-totalité des études est la chimie classique. Mais aussi puissante soit-elle, la chimie classique ne peut distinguer une molécule ou particule émise par une source de pollution de la même molécule ou particule émise par une source de pollution distincte. L'avancée que peut alors représenter l'apport des isotopes dans l'étude de la pollution atmosphérique est non négligeable (Kelly et JONDON, 1990). Il est notamment possible de citer les travaux précurseurs de Patterson (1987a et 1987b) permettant d'identifier à l'aide des isotopes radiogéniques les sources de pollution atmosphérique en plomb.

La possibilité de tracer les sources d'origine du carbone dans l'environnement, et notamment dans l'atmosphère, à l'aide de la composition de ses isotopes stables est connue depuis bien longtemps. Il est cependant paradoxal de constater que la grande majorité des travaux sur ce sujet a porté jusqu'à maintenant sur les zones polaires ou océaniques, c'est-à-dire à grande distance des sources d'émission des contaminations anthropogéniques vers l'atmosphère (Keeling, 1958, 1961, 1973; Keeling et al., 1979; Keeling et al., 1980; Mook et al., 1983; Keeling et al., 1984; Cachier et al., 1985; Inoue et Sugimura, 1985; Cachier et al., 1986; Friedli et al., 1986; Friedli et al., 1987; Keeling et al., 1989; Tans et al., 1990; Leuenberger et al., 1992; Tans et al., 1993; Keeling et al., 1995).

La zone d'étude est ici Paris, qui comme la plupart des grandes villes du globe, n'échappe pas aux phénomènes de pollution atmosphérique (e.g. Person et al., 1988; Alary et al., 1995; Donati, 1995; Sallès et al., 1996). Les principales sources de particules atmosphériques qui y sont généralement incriminées sont la circulation automobile et les sources fixes utilisant un composé organique comme combustible (tel que fuel lourd ou domestique, gaz naturel ou charbon).

Du fait de leurs concentrations relativement élevées en milieu urbain (de l'ordre de 10 à 50 $\mu\text{g.m}^{-3}$), les particules sont une forme de pollution atmosphérique ayant une incidence sur la santé publique. En effet, leur pouvoir de pénétration dans le corps humain dépend de caractéristiques telles que la taille, la forme, Notre choix se portera sur les particules dont le diamètre est inférieur à 10 μm (notées PM10). La raison en est qu'en deçà d'une taille aérodynamique de 10 μm , les particules sont potentiellement capables de pénétrer notre appareil respiratoire assez profondément, pouvant même atteindre les régions pulmonaires. Pour une taille supérieure, les particules sont éliminées par déglutition au niveau buccal, et par filtration au niveau nasal.

1 Généralités

1.1 LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE PARTICULAIRE

La matière particulaire désigne toute substance, exceptée l'eau pure, qui sous des conditions normales de l'atmosphère existe sous forme solide ou liquide, et dont de taille varie de sub-microscopique à microscopique, mais plus grande que les dimensions moléculaires (environ 2 Å). Parmi les constituants atmosphériques, elle constitue un cas unique de par sa complexité. Le temps de résidence de ces particules est généralement de l'ordre de quelques jours à la semaine.

1.1.1 Distribution de taille

Taille (µm)	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	1	10		
Particules		←	Aérosols					
			←	Impuretés normales dans l'air extérieur au repos		→		
				Cendres volantes		←		
		←	Noir de charbon		→			
		←	Fumée de tabac		→			
		←	Carbone élémentaire		→			
			←	Nuclei de combustion		→		
		←	Virus		→			
				←	Bactéries		→	
Coefficient de diffusion (cm ² .s ⁻¹ 25°C)	1	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷
Vitesse de dépôt (cm.s ⁻¹)				10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹

Figure 1. Caractéristiques physiques des particules atmosphériques (Seinfeld, 1986).

L'atmosphère, aussi bien urbaine que rurale, contient d'importantes concentrations d'aérosols pouvant atteindre jusqu'à 10⁸ cm⁻³. Les mesures de leur diamètre (ou diamètre équivalent) s'étendent sur 4 ordres de grandeur (Figure 1), allant de quelques nanomètres (=nm) à la centaine de µm (=10⁻⁶ m).

La distribution de taille des aérosols atmosphériques est souvent représentée par la somme de n lois log-normales :

$$n_N^0(\log D_p) = \sum_{i=1}^n \frac{N_i}{(2\pi)^{1/2} \log \sigma_i} \exp\left(-\frac{(\log D_p - \log \bar{D}_{pi})^2}{2 \log^2 \sigma_i}\right)$$

où N_i est la concentration de particules (en cm^{-3}), $\bar{D}_{pi}$ le diamètre moyen (en μm) et σ l'écart-type de l' $i^{\text{ème}}$ mode log-normal.

Les aérosols urbains sont le résultat d'un mélange entre les émissions de particules primaires de l'industrie, du trafic routier, des chaufferies et des sources naturelles, et le matériel secondaire formé à la suite de transformations chimiques générant des espèces condensables. Leur distribution (Figure 2) est dominée par des particules plus petites que $0,1 \mu\text{m}$, alors que leur surface correspond à des diamètres équivalents se situant entre $0,1$ et $0,5 \mu\text{m}$. A l'inverse, la distribution massique présente deux modes distincts : le régime fin ($0,1 < D_p < 1 \mu\text{m}$) et le régime grossier ($D_p > 1 \mu\text{m}$).

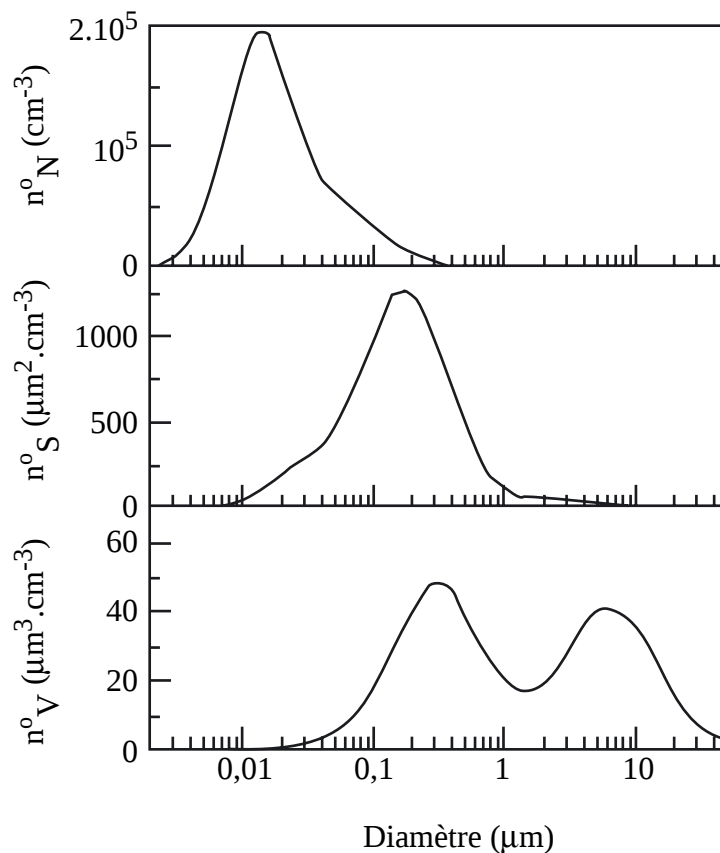


Figure 2. Distributions numérique, surfacique et volumétrique typiques des aérosols urbains (Seinfeld et Pandis, 1998).

Les distributions sont très variables en milieu urbain. De fortes concentrations de particules fines ($D_p < 1 \mu\text{m}$) sont mesurées près des sources (e.g. voies de circulation), mais leurs concentrations décroissent rapidement avec la distance par rapport à la source. Les gammes de concentrations des PM1 et PM10 sont respectivement de l'ordre de 30 à $50 \mu\text{g.m}^{-3}$ et de 100 à $300 \mu\text{g.m}^{-3}$ (Seinfeld et Pandis, 1998).

En milieu rural (Figure 3), les aérosols sont principalement d'origine naturelle avec une influence modérée des sources anthropogéniques (Hobbs et al., 1985). La distribution numérique est caractérisée par deux modes à $0,02$ et $0,08 \mu\text{m}$ (Jeanicke, 1993), alors que la distribution massique est dominée par les particules grossières centrées aux alentours de $7 \mu\text{m}$.

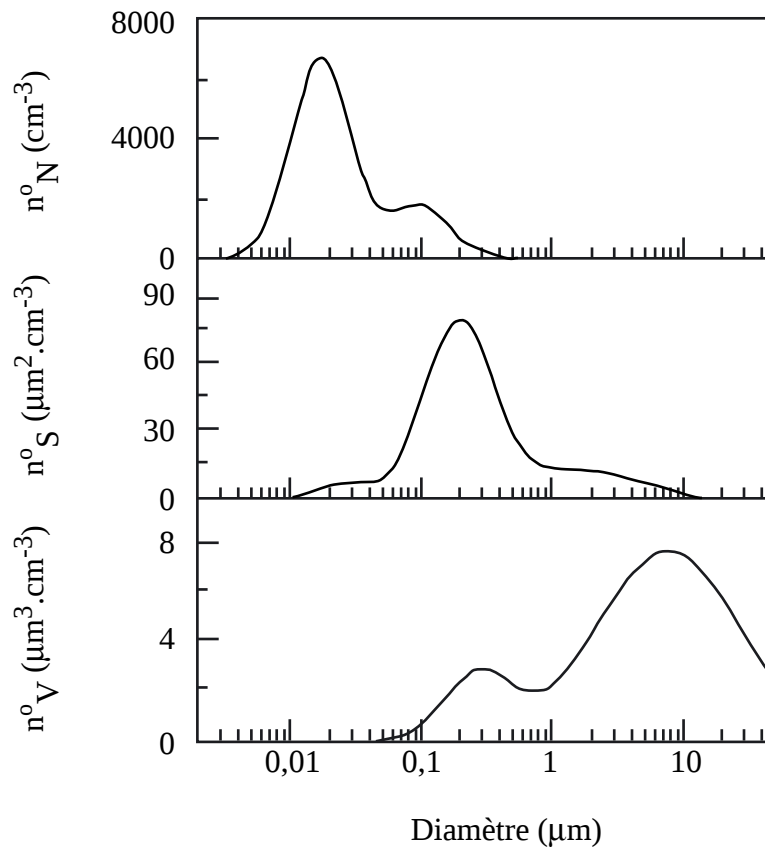


Figure 3. Distributions numérique, surfacique et volumétrique typiques des aérosols ruraux (Seinfeld et Pandis, 1998).

1.1.2 Composition chimique et formation

Les sources et compositions chimiques des particules fines et grossières sont différentes. Les particules grossières sont générées par les processus mécaniques et consistent en la poussière du sol, le sel de mer, les cendres "volantes", les particules issues des frottements des pneumatiques, etc.... Le mode fin contient les particules primaires des sources de combustion et le matériel secondaire formé par réactions chimiques résultant de la conversion de gaz à particules.

Les particules atmosphériques (urbaines et rurales) contiennent chlorures, sulfates, nitrates, ammonium, matière organique, éléments terrigènes, ions hydronium H_3O^+ et hydroxyde OH^- , et eau. Parmi ces espèces, le sulfate, l'ammonium, le carbone organique et élémentaire, et certains métaux de transition se trouvent préférentiellement dans le mode fin des particules. Les éléments terrigènes, incluant silicium, calcium, magnésium, aluminium et fer, et les particules organiques d'origine biogénique (pollen, spores, fragments de plantes) appartiennent généralement à la fraction grossière des aérosols. Les nitrates sont présents dans les deux modes (fin et grossier).

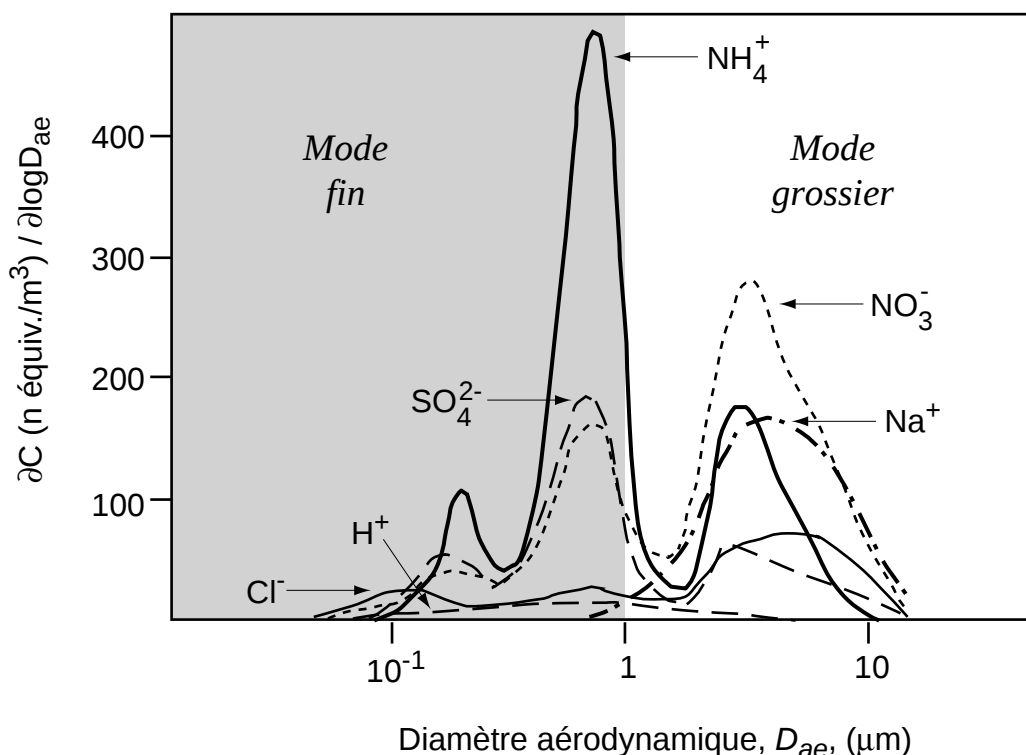
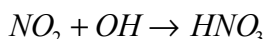


Figure 4. Distribution de taille et de composition chimique d'un aérosol urbain typique (Wall et al., 1988).

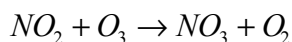
La Figure 4 rapporte la distribution taille - composition chimique d'un aérosol urbain typique (Wall et al., 1988). Les résultats montrent que sulfate, nitrate et ammonium ont deux modes dans la gamme des 0,1 à 1 μm (modes de condensation et de gouttelette), et un troisième à plus de 1 μm (mode grossier). Le mode correspondant à la condensation a un pic aux alentours de 0,2 μm , résultant de la condensation de composants secondaires à partir de la phase gazeuse. Le pic du mode gouttelette se situe aux alentours de 0,7 μm de diamètre, et son existence est attribuée à des réactions hétérogènes de la phase liquide (Seinfeld et Pandis, 1998).

Les aérosols secondaires contiennent de la matière particulaire formée dans l'atmosphère par la conversion chimique de gaz en espèces moins volatiles, qui condensent sous forme de particules, et qui peuvent contenir des gouttes de liquide ou du solide. Le processus de condensation peut conduire à la formation d'une nouvelle particule (dénoté sous le terme de nucléation homogène), ou impliquer une nucléation sur une particule déjà existante (nucléation hétérogène). Parmi les composants inorganiques d'un aérosol, très peu proviennent d'une origine secondaire. Fréquemment, le plus abondant est le sulfate, résultant de l'oxydation du dioxyde de soufre (SO_2) en acide sulfurique. La seconde espèce la plus abondante est le nitrate, issu de l'oxydation du dioxyde d'azote (NO_2) en acide nitrique (Harrison, 1996). Cette réaction peut d'ailleurs agir en sens inverse avec l'ammoniac formant un nitrate d'ammonium. Le nitrate d'ammonium est potentiellement volatil et peut se redissocier dans le cas où les concentrations ambiantes d'acide nitrique et d'ammoniac descendent en dessous du seuil nécessaire à l'existence de nitrate d'ammonium sous forme particulaire. Sur la partie ouest des USA, le nitrate d'ammonium est le constituant dominant des aérosols atmosphériques, et est un constituant dominant sur

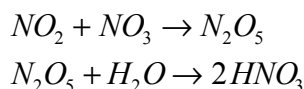
la majorité de l'Europe de l'ouest (Claes et al., 1998). Il existe peu de nitrates particuliers d'origine primaire dans l'atmosphère (Harrison et Cartney, 1979). Généralement les nitrates proviennent de l'oxydation de NO_2 en HNO_3 (Harrison, 1996), formant des particules via une réaction avec l'ammoniac ou le chlorure de sodium. Sous l'influence de la lumière du jour, le processus principal de formation de l'acide nitrique est la réaction avec le radical hydroxyl (OH) :



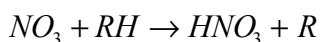
Pour une concentration élevée, en plein jour, de radicaux hydroxyls de 5.10^6 cm^{-3} , le taux horaire d'oxydation du NO_2 est d'environ 20 % (Harrison, 1996). Pendant la nuit, en raison d'une concentration beaucoup plus faible de radicaux OH, d'autres mécanismes entrent en jeu. Le plus important est probablement celui impliquant la réaction de NO_2 avec l'ozone pour former le radical NO_3 (instable en plein jour à cause de la photolyse) :



Une conversion subséquente du radical nitrate en acide nitrique peut alors survenir. La plus importante réaction est celle impliquant une réaction avec NO_2 formant du pentoxyde d'azote, qui en présence d'eau reforme de l'acide nitrique :



D'autres réactions, telles que celles avec les aldéhydes, peuvent aussi conduire à la formation d'acide nitrique :



1.1.3 Le plomb dans les particules atmosphériques

1.1.3.1 Le plomb dans les carburants

Depuis les années 1920, du plomb est ajouté aux carburants sous forme de tétraméthyle de plomb ($\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$), ou de tétraéthyle de plomb ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$). Ces composés alkylés augmentent la valeur antidétonante des carburants et évitent ainsi les cliquetis et les vibrations qui se produisent à l'intérieur des moteurs à explosion. L'emploi de ces composés a donc fortement augmenté au cours de ce siècle, en relation avec l'augmentation du parc automobile mondial. Cette utilisation du plomb a représenté quelques 380 000 tonnes par an au niveau mondial en 1973 (Cabridenc et al., 1994), c'est-à-dire près d'un tiers de la production mondiale.

Ces quantités ont nettement baissé depuis et représentaient environ 72 000 tonnes en 1990 (Cabridenc et al., 1994), essentiellement grâce aux mesures restrictives sur les teneurs des essences en additifs plombés, qui furent imposées par les autorités nord-américaines depuis le début des années 70 (Cossa et al., 1993). Ceci résultait en partie des nombreux travaux alarmants de C. Patterson et son équipe sur les effets du plomb sur la santé humaine.

En Europe et en France, les autorités ont emboîté le pas aux USA et au Canada, avec une dizaine d'années de retard. Ainsi, en France, les quantités de plomb ajoutées aux essences sont longtemps restées libres, mais à partir de 1981, des teneurs légales ont été définies. Entre 1981 et juillet 1989, la concentration maximale en plomb autorisée dans les carburants fut de 400 mg.l^{-1} (CEE, directives 85/210 et 87/210). Pendant la période allant du 1^{er} août 1989 au 1^{er} juin 1991, cette valeur a été abaissée à 250 mg.l^{-1} . Enfin, depuis le 1^{er} juin 1991, la totalité du plomb additionné ne doit pas dépasser 150 mg.l^{-1} (AFNOR, 1990). Mais une limite inférieure de 50 mg.l^{-1} a également été définie, évitant ainsi une disparition totale des ajouts en plomb.

Parallèlement à cette baisse, sont apparus en 1987 en France, les carburants dits « écologiques », c'est-à-dire sans plomb. Ils ne sont en réalité pas totalement dépourvus de plomb, car la législation européenne limite seulement les ajouts de plomb dans ces carburants sans les interdire, à hauteur de 13 mg.l^{-1} (AFNOR, 1993). Si toutes ces mesures ont eu tendance à faire baisser les quantités de plomb utilisées et donc rejetées dans l'air, il est bon de suivre l'évolution du parc automobile français. Celui-ci n'a cessé de croître pour atteindre finalement les 30 millions de véhicules en 1993 (Ministère de l'Industrie, 1994).

Les véhicules à moteur représentent donc une source évidente de contamination de l'atmosphère, puisque la combustion incomplète des carburants entraîne l'injection de ce métal dans l'air. Celui-ci est principalement sous forme de petites particules (PM1 à PM10 ; EPA, 1986) qui vont lui permettre soit de se positionner en périphérie des aérosols atmosphériques, soit de s'agglomérer avec d'autres particules pour former des poussières (Craig, 1986). Une étude de l'IFREMER (Cossa *et al.*, 1993) concluait que pour l'année 1989, 90 % du plomb atmosphérique français provenait de la combustion des carburants.

1.1.3.2 Le plomb dans les activités industrielles

L'utilisation du plomb dans les activités industrielles est un domaine extrêmement développé, qui a fortement progressé depuis le XIX^{ème} siècle et l'apparition de la métallurgie.

Différents secteurs utilisent le plomb, et notamment celui de la chimie qui a développé la fabrication d'insecticides ou de pigments pour les peintures, les vernis et les matières plastiques (Newland et Daum, 1986). Enfin, cet élément est régulièrement utilisé pour la fabrication de verres industriels tels que les écrans cathodiques ou le cristal (Fossi, 1996). Il confère à ces produits une forte inertie chimique.

Si l'on s'intéresse à l'impact que peuvent représenter ces activités industrielles sur l'environnement, il convient d'ajouter toutes les contributions secondaires, engendrées par l'activité humaine. On trouve, dans le cas des rejets atmosphériques, la combustion de matériaux fossiles et l'incinération de déchets.

Les données recueillies par le CITEPA (Figure 5) montre que si l'influence des sources mobiles a décliné au cours du temps, en termes d'émissions atmosphériques de plomb, la contribution des sources fixes semble, elle, relativement constante.

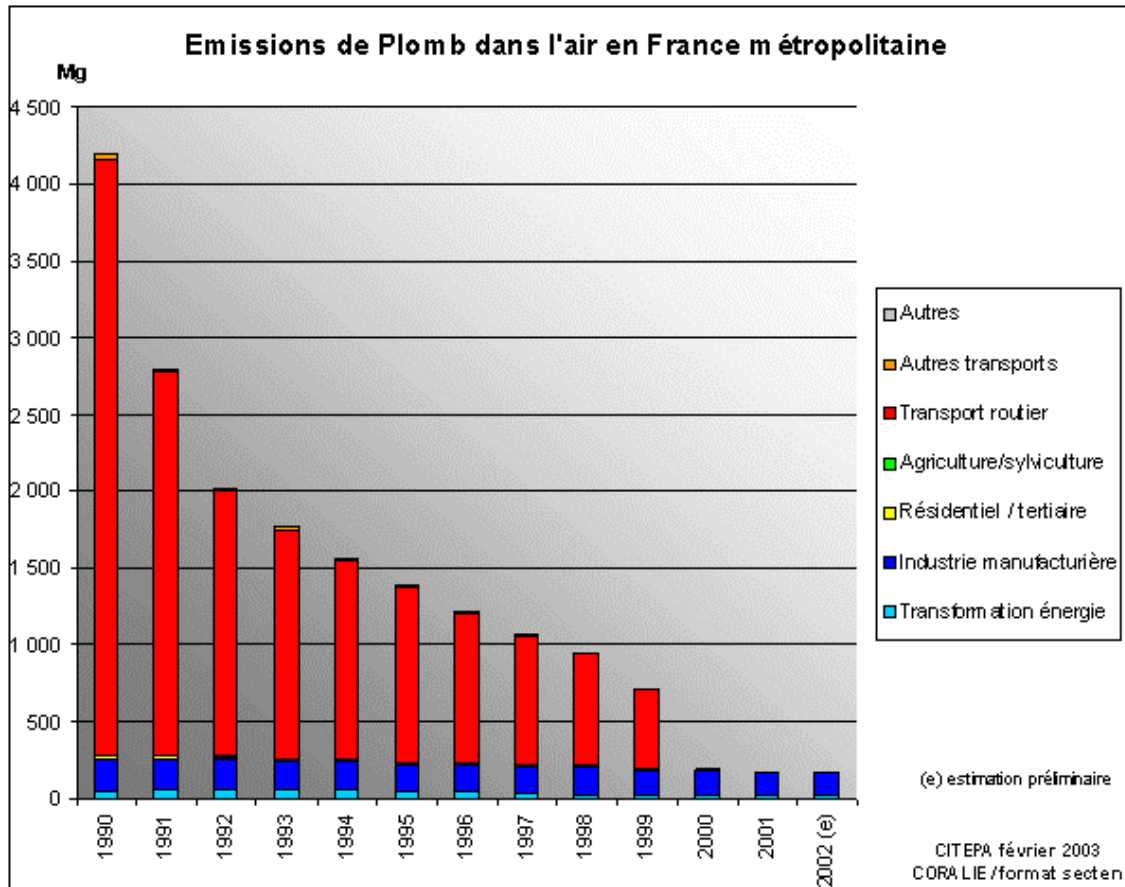


Figure 5. Émissions de plomb dans l'air en France métropolitaine
(source : CITEPA, 2003).

1.1.4 Influence des particules sur la santé publique

En Île-de-France le projet ERPURS (Évaluation des Risques de la Pollution URbaine pour la Santé) a été initialisé en 1990. Il a pour but de caractériser les liens pouvant exister à court terme entre les polluants atmosphériques et la santé publique (Dab, 1998). L'étude met en évidence les liens existant entre des niveaux de pollution courants et certaines maladies, notamment respiratoires et cardio-vasculaires. Ces résultats, observés sans effet de seuil, sont d'avantage marqués par les groupes sensibles que sont les jeunes enfants, et les personnes fragilisées par une maladie chronique respiratoire (par exemple asthme, bronchite chronique). Les données épidémiologiques montrent que l'exposition de l'être humain à la matière particulaire en suspension dans l'air, se traduit par une fréquence plus élevée de maladies respiratoires, bronchites chroniques, constriction des bronches, asthme, diminution des fonctions pulmonaires, et croissance du taux de mortalité (e.g. Schroeder *et al.*, 1987).

Les particules polluantes pénètrent dans le corps humain au travers du système respiratoire, représenté sur la Figure 6. Il peut être divisé en deux parties :

- La partie supérieure : constituée de la cavité nasale et de la trachée.
- La partie inférieure : constituée des bronches et des poumons.

À l'entrée des poumons, la trachée se divise en deux bronches souches, elles-mêmes donnant naissance à une série de bronchioles de diamètres successifs plus petits. Ces bronches souches comportent plus de 20 générations de bifurcations, se terminant par des bronchioles terminales de diamètre avoisinant les 0,05 cm.

Les bronchioles terminales, quant à elles, se terminent par les alvéoles (ces dernières étant le lieu de diffusion de l'oxygène et du CO₂ à travers les membranes alvéolaires). Bien que les alvéoles n'aient qu'un diamètre d'environ 0,2 mm, leur nombre important (plusieurs centaines de millions) permet néanmoins d'avoir une surface d'échange totale d'environ 50 m². Du fait de la diminution des diamètres des conduits en s'avancant dans l'appareil respiratoire, la section efficace des flux augmente. Il en résulte une chute de la vitesse de pénétration de l'air, de 145 cm.s⁻¹ dans la trachée à 7 cm.s⁻¹ dans les bronchioles terminales.

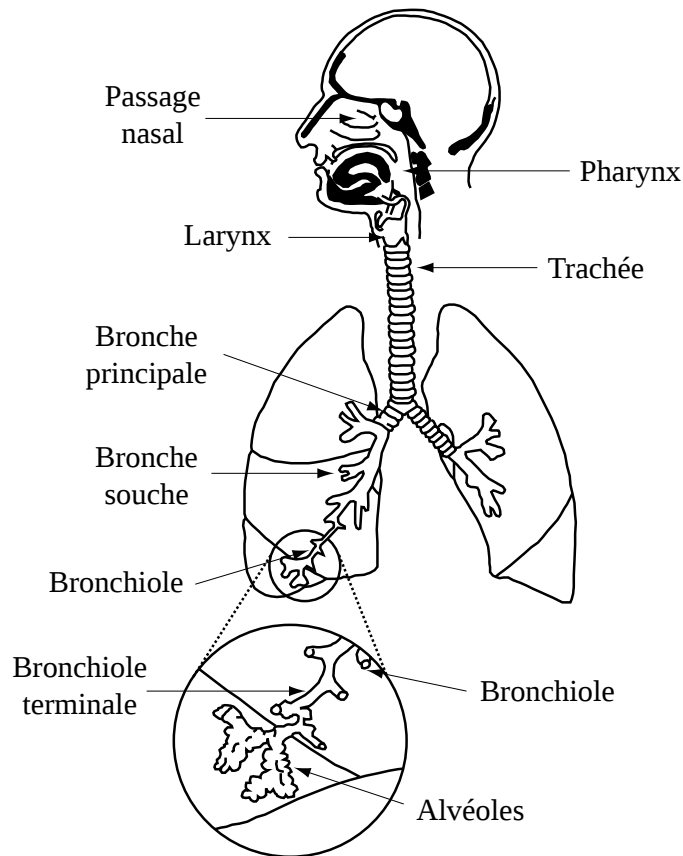


Figure 6. Schéma anatomique de l'appareil respiratoire humain .

Le système respiratoire a plusieurs niveaux de défense face à l'invasion de matériel étranger. Les particules larges sont filtrées par des poils au niveau du passage nasal, et piégées par la muqueuse tapissant la cavité nasale et la trachée, et, de plus, par de fins cils présents sur les parois de tout le système respiratoire (qui les repoussent vers la gorge avant d'être éliminées par déglutition).

Le dépôt des particules à l'intérieur du corps est largement déterminé par les caractéristiques de la zone de dépôt. Il peut se produire au niveau de trois régions :

- La région de la tête,
- La région des conduits respiratoires,
- La région pulmonaire.

L'anatomie, la vitesse de pénétration, et le flux sont les propriétés qui régissent le dépôt dans chaque zone, ceci suivant plusieurs mécanismes :

- L'interception : elle intervient lorsque la trajectoire d'une particule l'amène si près d'une surface qu'elle finit par la heurter (mécanisme favorisé par une forme irrégulière de l'objet).
- L'impaction : chaque fois que le jet d'air change de direction, le moment de la particule tend à lui faire suivre la trajectoire préétablie.
- La sédimentation : les particules tendent à sédimenter sous l'action de la gravité.
- La diffusion : les particules de taille inférieure au micron suivent des trajectoires aléatoires causées par leurs impacts avec des molécules gazeuses (phénomène appelé mouvement Brownien).

La région de la tête comporte deux voies d'accès pour les particules, la voie nasale et la voie orale, conduisant au larynx à l'intersection de l'arrière de la gorge et du sommet de la trachée. La fraction totale de particules déposées dans cette zone dépend évidemment de la voie d'accès. Le passage nasal est généralement plus efficace pour éliminer les particules que celui oral, en particulier pour des flux d'entrée modérément bas. Du fait de leur taille, les petites particules, elles, restent dans le courant d'air, et pénètrent plus profondément vers les poumons, où elles vont être déposées par sédimentation ou diffusion, ou bien alors expirées.

La sédimentation, au niveau des bronchioles et de l'espace alvéolaire, est responsable du dépôt des particules de taille comprise entre 0,5 et 1 μm . Le phénomène de diffusion, dans les petits conduits et alvéoles, est dominant pour les particules de taille inférieure à 0,5 μm . Plus les particules deviennent petites, plus leur mouvement Brownien devient important, c'est donc un mécanisme influent pour le dépôt dans les petits espaces.

Taille des particules (μm)	Lieu de dépôt le plus distal	Pourcentage de la fraction initiale déposé
15	région trachéo-bronchiale	10 % ^a
5-10	région pulmonaire	<10 % ^b
3-4	région pulmonaire	50 % ^c
2	région pulmonaire	30 % ^c
1	région pulmonaire	20 % ^c

^a : (Lipmann, 1977). ^b : (Lipmann et Albert, 1969). ^c : (Lipmann et Atshuler, 1976).

Tableau 1. Pouvoir de pénétration des particules atmosphériques dans l'appareil respiratoire humain.

Le Tableau 1 résume le pouvoir de pénétration des particules dans le corps humain en fonction de leur taille.

Les particules atmosphériques en milieu urbain, constituées d'un mélange complexe de substances minérales et organiques, peuvent en première approximation être partagées en deux classes (Figure 4) :

- Les particules "fines" (fraction alvéolaire), diamètre aérodynamique moyen $< 1 \mu\text{m}$. Elles sont issues de la conversion à partir de la phase gazeuse ou d'effluents de combustion, ou de vapeurs organiques ou métalliques recondensées. Facteur important, les composantes acide et mutagène sont plutôt associées aux particules les plus fines.
- Les particules "grossières", diamètre aérodynamique moyen $> 1 \mu\text{m}$. Elles ont une origine terrigène ou proviennent des chaussées ou d'effluents industriels.

1.1.5 Dispersion de la matière particulaire dans l'atmosphère

Le processus de dispersion de la matière particulaire est différent de celui des gaz, principalement assuré par les vents. Une fois dans l'atmosphère la taille, le nombre, et la composition chimique des particules sont changés par différents mécanismes avant qu'elles ne soient éliminées par des processus naturels. Au niveau du sol, les processus d'élimination sont le dépôt et l'impaction sur différentes surfaces, alors qu'au dessus de 100 m d'altitude, le processus dominant est l'adsorption sur les gouttelettes d'eau en suspension (Figure 7).

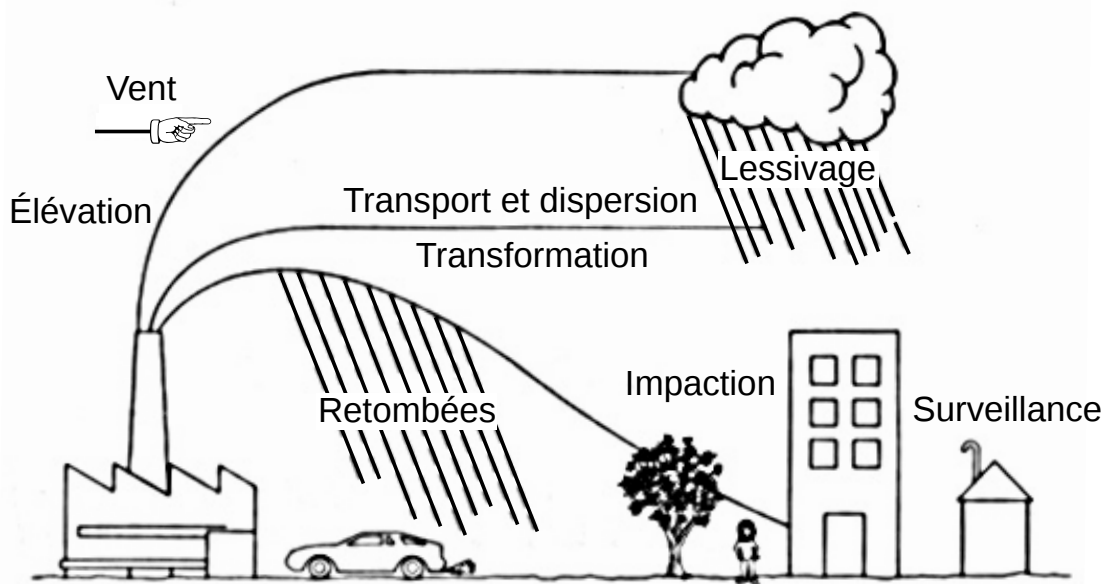


Figure 7. Élimination et dispersion des polluants particulaires dans l'atmosphère (Boubel et al., 1994).

1.2 LES ISOTOPES DU CARBONE, DE L'AZOTE, DU PLOMB ET DU STRONTIUM

1.2.1 Les isotopes stables du carbone et de l'azote

Contrairement aux propriétés chimiques liées au cortège électronique, les propriétés physiques d'un élément dépendent de son noyau. Les isotopes des éléments, possédant le même nombre de protons, mais un nombre variable de neutrons, auront des propriétés chimiques identiques, mais des propriétés physiques telles que la viscosité, la pression de vapeur ou encore la masse, différentes.

Lorsque les produits d'une réaction présentent des compositions isotopiques distinctes de celles des produits d'origine, on parle de fractionnement isotopique. Ce dernier n'intervient que pour des éléments dont :

- L'importante différence de masse relative conduit ces isotopes à des comportements physiques différents,
- Le degré d'oxydation varie,
- L'isotope lourd est assez abondant pour être quantifié.

Ainsi, le fractionnement isotopique mesurable ne concerne que les éléments légers ($Z < 20$), allant de l'hydrogène jusqu'au fer dans la classification périodique.

Le carbone et l'azote possèdent chacun deux isotopes stables. Les proportions des isotopes 12 et 13 du carbone sont respectivement de 99,89 % et 1,11 %, quant à celles des isotopes 14 et 15 de l'azote elles sont respectivement de 99,6337 % et 0,3663 %. Étant données leurs abondances respectives, les techniques analytiques actuelles permettent la mesure des abondances relatives des isotopes stables du carbone et de l'azote. Les standards pris comme références internationales pour exprimer les compositions isotopiques sont :

- Pour le carbone, le PDB (Pee Dee Belemnite) avec $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 11237,2 \cdot 10^{-6}$ (Craig, 1957)
- Pour l'azote, l'air qui a une composition isotopique homogène à travers le monde, avec $^{15}\text{N}/^{14}\text{N} = 3676,5 \cdot 10^{-6}$ (Junk et Svec, 1958).

Il est important de noter que quel que soit le type de fractionnement observé, cinétique ou à l'équilibre, celui-ci est dépendant de la température. Les plus faibles fractionnements correspondent aux températures les plus élevées.

Les écarts de composition isotopique étant souvent très faibles, on préfère utiliser la notation qui exprime la différence relative (en ‰) d'atomes de l'isotope léger entre l'échantillon et un standard international :

$$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = \left[\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{échantillon}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{PDB}}} - 1 \right] \times 10^3 \quad \delta^{15}\text{N}(\text{‰}) = \left[\frac{\left(\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}} \right)_{\text{échantillon}}}{\left(\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}} \right)_{\text{Atmosphère}}} - 1 \right] \times 10^3$$

1.2.2 Les isotopes radiogéniques du plomb et du strontium

Le plomb possède 4 isotopes majeurs : ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb . Les abondances des 3 plus lourds sont influencées par les décroissances radioactives des différents isotopes de l'uranium et du thorium.

Sur la Terre, les divers réservoirs contenant du plomb possèdent des compositions isotopiques variables, qui dépendent des teneurs respectives des 2 éléments pères, de leurs fractionnements (différences de comportements chimiques dans les processus naturels) et enfin de l'âge de formation ou de mise en place de ce plomb dans chaque réservoir.

Ainsi, le plomb des gisements américains est très radiogénique (gisements du Missouri) avec un rapport $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ compris entre 20 et 22 (Doe et Stacey, 1974, type de plomb généralement anormal), alors qu'à l'inverse, le plomb précambrien australien (gisements de Broken Hill) et canadien est très peu radiogénique, avec un rapport $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ inférieur à 17 (Russel et Farquhar, 1960 ; Doe et Stacey, 1974). Ces 2 types d'exploitations ayant été principalement utilisés pour la fabrication des additifs plombés pour les carburants, ceci a entraîné une contamination du milieu naturel avec des compositions isotopiques différentes de celle du plomb naturel. Ces différences de compositions isotopiques permettent d'identifier les diverses origines du plomb recueilli dans le milieu naturel. Il est aussi important de rappeler que cet élément est suffisamment lourd pour qu'aucun fractionnement isotopique ne se produise lors des diverses transformations chimiques ou géochimiques auxquelles il peut être soumis, ce qui entraîne une certitude dans l'identification des sources.

Le strontium possède 4 isotopes stables : ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr et ^{88}Sr . Les isotopes 84, 86 et 88 ne font partie d'aucune chaîne de désintégration radioactive. Cependant, les techniques actuelles de spectrométrie de masse ne permettent pas l'investigation des infimes (si jamais ils existent) fractionnements isotopiques subits par ces espèces lors du cycle géochimique du strontium. Ainsi, jusqu'à présent les abondances de ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{88}Sr sont relativement constantes, et sans grand intérêt géochimique.

L'isotope ^{87}Sr , bien que présent naturellement, est aussi un produit de désintégration radioactive du ^{87}Rb . Il va donc montrer des variations dues à soit une désintégration du rubidium, soit son environnement propre. Le rubidium ayant une période de demi-vie très longue (50.10^9 ans), la production de ^{87}Sr au sein d'un réservoir est très faible. Néanmoins, les variations naturelles de cet isotope sont mesurables et référencées à celles du ^{86}Sr dans le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

1.3 ETAT DES LIEUX SUR LES COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DES PARTICULES ATMOSPHERIQUES

1.3.1 Isotopes du carbone

En ce qui concerne l'étude de la composition isotopique des particules atmosphériques en milieu urbain, il n'existe là aussi que très peu d'études. À notre connaissance, il n'en existe que 3 portant sur le milieu urbain (Court *et al.*, 1981; Widory, 1999, 2001), les autres (e.g. Chesselet *et al.*, 1981; Cachier *et al.*, 1985; Cachier *et al.*, 1986) portant sur le milieu marin.

En milieu marin, Cachier *et al.* (1986) montrent qu'il est possible d'utiliser les isotopes stables du carbone comme traceurs de sources des particules atmosphériques. Les auteurs montrent que le $\delta^{13}\text{C}$ est dépendant de la taille des particules. La fraction fine ($< 1 \mu\text{m}$) est attribuée à une origine continentale, dont les compositions isotopiques des principales sources sont reportées dans le Tableau 2.

	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ vs PDB)	
	Moyenne	Gamme
Combustion industrielle ^a	-25,5	-23 à -28
Combustion de la biomasse ^b	-26,5	-23 à -29
Érosion du sol ^b	-23,0	-22 à -24
Végétation ^b	-22,5	-12 à -29

a : (Chesselet *et al.*, 1981; Court *et al.*, 1981) b : (Cachier *et al.*, 1985)

Tableau 2. Signatures isotopiques moyennes des principales sources continentales de particules atmosphériques fines (Cachier, *et al.*, 1986).

La fraction grossière (> 3 µm) est attribuée à une origine marine (i.e. particules issues du sel de mer), ayant une composition isotopique en carbone moyenne de -21 ‰. La fraction intermédiaire (1<diamètre<3 µm) correspond à un mélange entre la fraction fine et la fraction grossière (Cachier, *et al.*, 1986). En considérant cette différence de $\delta^{13}\text{C}$ entre l'origine continentale et marine, il leur est possible de recalculer pour chaque échantillon les contributions respectives de chacun de ces deux pôles. Les auteurs arrivent à la conclusion que dans l'air marin plus de 80 % de particules ont une origine continentale (Chesselet *et al.*, 1981). Ces particules d'origine continentale parviennent à l'océan soit par transport, soit par conversion gaz-particules de carbone organique sous forme gazeuse, provenant du continent.

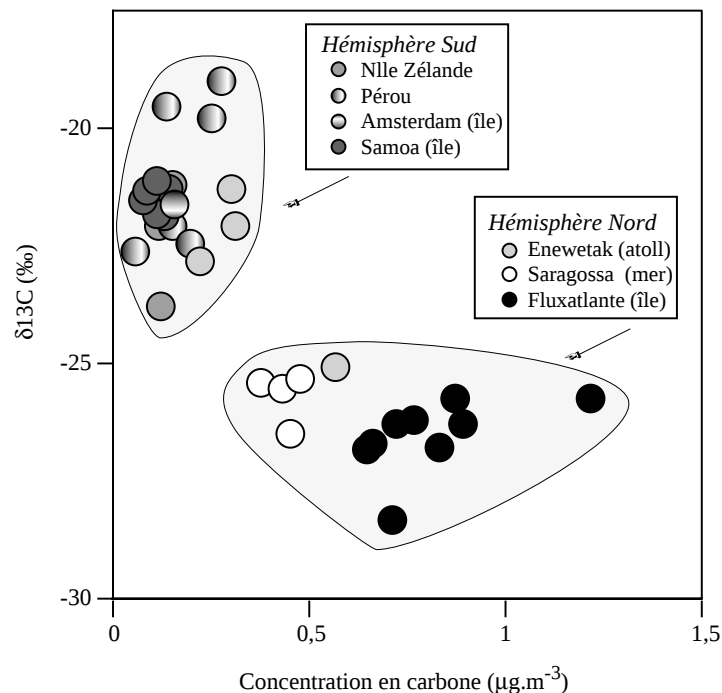


Figure 8. $\delta^{13}\text{C}$ des particules en fonction de leur concentration en carbone dans l'atmosphère marine (Cachier *et al.*, 1986).

Cachier *et al.* (1986) montrent de plus qu'il existe une différence entre les deux hémisphères, rapportée par la Figure 8. Les particules de l'hémisphère sud présentent, par rapport à l'hémisphère nord, non seulement des concentrations en carbone plus faibles mais aussi un enrichissement en ^{13}C . Tout ceci va dans le sens d'une origine continentale majoritaire pour les particules de l'hémisphère nord, alors que celles provenant de l'hémisphère sud présentent plutôt une origine marine (cette observation n'est pas sans rappeler au lecteur les conclusions précédemment discutées sur l'origine du CO_2 atmosphérique en milieu marin).

Malheureusement, dans l'article de Court (Court *et al.*, 1981), les auteurs arrivent à la conclusion que dû "à un phénomène compris de manière imparfaite", les résultats du ^{13}C ne conduisent pas à une conclusion nette. La principale conclusion de cet article repose sur l'utilisation du ^{14}C (période de $1/2$ vie : 5730 ans), qui permet de calculer la part des particules provenant de la combustion de combustibles fossiles. En effet, durant leur vie, les végétaux incorporent du CO_2 atmosphérique (contenant du ^{14}C). Quand la plante meurt la quantité de ^{14}C contenue dans ses tissus décroît suivant les lois de décroissance radioactive (dans ce cas radioactivité β). Il s'en suit qu'une particule issue de la combustion d'un combustible non-fossile (i.e. végétation) contiendra du ^{14}C . Au contraire, une particule issue de la combustion d'un combustible fossile (i.e. essences, charbon, ...) vieux de plusieurs millions d'années ne contiendra pas de ^{14}C . Les auteurs arrivent à la conclusion que la combustion domestique (principalement des broussailles) est une source significative de particules dans l'atmosphère de Sydney.

1.3.2 Isotopes de l'azote

Une étude de Moore (1977) rapporte les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ des ions ammonium et nitrates de particules provenant du toit du laboratoire du NCAR situé à Boulder, Colorado. Les résultats, reportés sur la Figure 9, montrent que la quasi-totalité des échantillons présentent des compositions isotopiques positives, comprises entre -5 et +20 ‰. En moyenne les ions ammonium ont un $\delta^{15}\text{N}$ de $5,6 \pm 5,5$ ‰, tandis que les ions nitrates ont une composition isotopique moyenne de $5,0 \pm 5,7$ ‰. Étant donné que les $\delta^{15}\text{N}$ moyens de ces deux types d'ions sont similaires, la valeur moyenne de composition isotopique de l'azote total de ces particules doit être voisine de 5 ‰ (à environ 5 ‰ près).

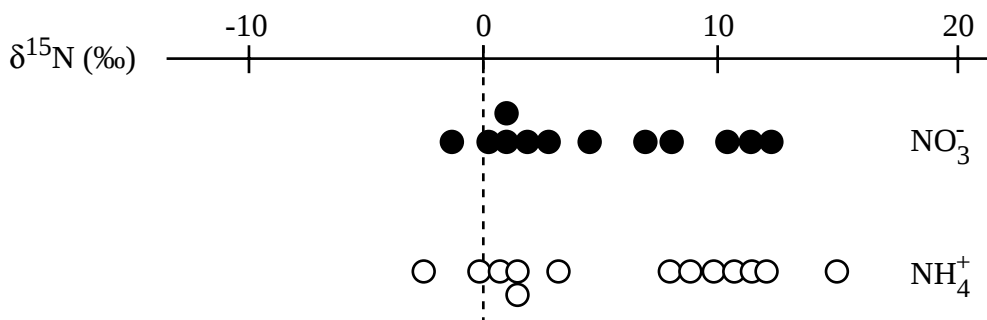


Figure 9. $\delta^{15}\text{N}$ des ions ammonium et nitrates de particules atmosphériques provenant de Boulder, Colorado.

1.3.3 Isotopes du plomb

Depuis un certain nombre d'années et le développement de techniques de spectrométrie de masse plus évoluées, les études isotopiques concernant le plomb dans l'atmosphère ont connu un succès croissant (e.g. Petit, 1977, Monna *et al.*, 1997).

On peut citer les travaux importants sur les glaces polaires qui ont la particularité d'enregistrer, au cours du temps, les flux annuels de plomb provenant de l'atmosphère. Grâce aux rapports isotopiques du plomb, le processus de dispersion de ce dernier au sein de l'atmosphère ainsi que les fortes perturbations anthropiques de ces glaces, ont été mises en évidence (Murozumi *et al.*, 1969 ; Boutron et Patterson, 1983, 1987 ; Suttie et Wolff, 1992 ; Rosman *et al.*, 1990 ; Hong *et al.*, 1996), confirmant ainsi les perturbations anthropiques multi-élémentaires de ces milieux. Récemment, une légère décroissance des quantités de plomb déposées annuellement sur ces lieux semble apparaître dans les couches superficielles de glaces (Boutron *et al.*, 1991), indiquant une relation directe avec les restrictions appliquées aux USA sur les ajouts de plomb dans les carburants.

Certains auteurs ont travaillé directement sur les particules atmosphériques pour, en milieu océanique, tracer les circulations des masses d'air dans l'atmosphère (Maring *et al.*, 1987 ; Church *et al.*, 1990 ; Véron *et al.*, 1992). Dans ce cas, une perturbation qui survole un continent s'imprègne de la composition isotopique locale émise dans l'atmosphère, et la véhicule autour du globe. Ceci permet de suivre les perturbations au cours du temps et de comprendre les contraintes auxquelles elles sont soumises.

Enfin on peut utiliser directement les précipitations pour établir des bilans sur les retombées de plomb sur certains sites pollués ou soumis à des apports anthropiques spécifiques (Settle *et al.*, 1982, Talbot et Andren, 1983 ; Roy et Négrel, 2001).

1.3.4 Isotopes du strontium

Le but de l'utilisation de la systématique isotopique du strontium dans l'étude présente est qu'il n'est peu ou pas présent dans les émissions anthropogéniques dans l'atmosphère. Le strontium est majoritairement d'origine naturelle. Son analyse chimique permettra donc d'indiquer une contribution naturelle à la phase minérale des aérosols, et son analyse isotopique permettra de discriminer son origine (Figure 10).

Le rapport isotopique du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) d'une particule est directement relié à celui du minéral ou des associations minéralogiques desquels elle est issue. Les effets de fractionnements isotopiques liés à la différence de masse ne sont pas détectables pour des éléments dont la masse est proche de 80. De plus, les effets de variations du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ liés à la décroissance radioactive du nucléide père (^{87}Rb) en nucléide fils (^{87}Sr) ne sont pas significatifs, compte tenu de la courte échelle de temps à laquelle ces processus sont étudiés en géochimie environnementale.

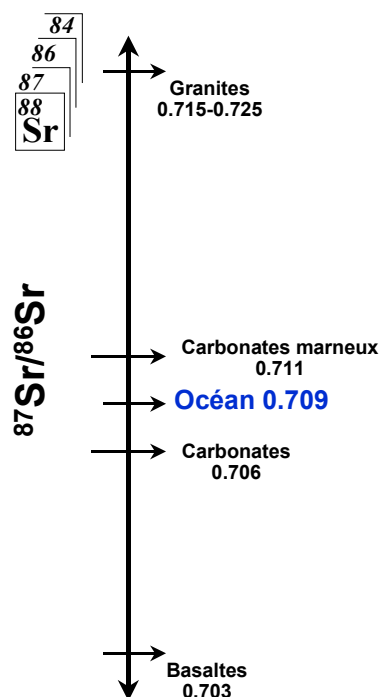


Figure 10. Exemple de variations du rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

2 Méthodes analytiques

2.1 LE CARBONE

Afin de mesurer les compositions isotopiques en carbone des échantillons tels que les carburants liquides, le charbon et les particules, ceux-ci doivent être au préalable oxydés en CO_2 . Pour cela, la technique d'oxydation en tubes scellés a été adoptée.

2.1.1 La technique de combustion en tubes scellés

Pour les particules prélevées sur filtres, la masse de poussière déposée est obtenue par différence de pesée avant et après le prélèvement (la masse d'échantillon est généralement inférieure à 3 mg). Le filtre est alors découpé en lanières et introduit dans un tube en quartz purifié (à 1000°C pendant 1 heure) d'une vingtaine de centimètres ($\varnothing_{\text{int}}=6$ mm; $\varnothing_{\text{ext}}=8$ mm), dans lequel ont été préalablement placés des grains de CuO purifiés (quantité de CuO stoechiométriquement excédentaire, au minimum 100 mg, pour avoir la certitude d'une oxydation totale). La purification préalable du CuO s'effectue sous vide par chauffage à 950°C afin de le dissocier en Cu_2O et oxygène, et ensuite par piégeage des espèces condensables dans de l'azote liquide lors de la redescente en température (Figure 11). Le tube est scellé sous vide, à température ambiante, après un dégazage d'environ 1 heure (à un vide inférieur à 10^{-4} mbar).

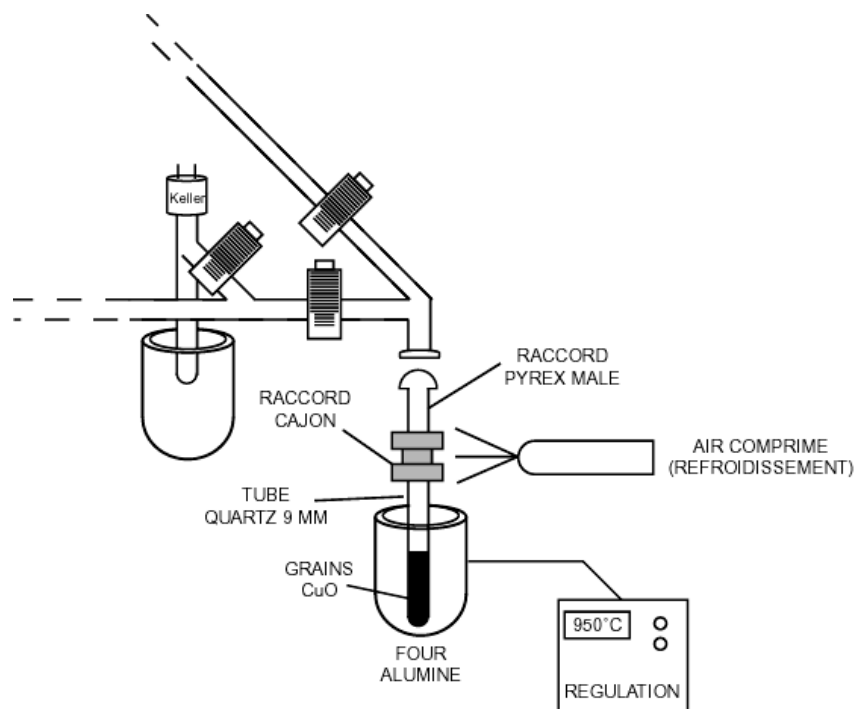


Figure 11. Four mobile monté sur la ligne à vide permettant la purification du CuO .

Les tubes scellés sont alors portés à une température de 950°C pendant 6 heures dans un four à moufles céramiques¹. À cette température, l'oxyde de cuivre se déstabilise et libère son oxygène à une pression suffisante pour oxyder dans sa totalité le matériel organique. Les tubes sont refroidis progressivement (palier à 750 °C) de manière à réoxyder le Cu₂O formé au moment du chauffage et que tout l'oxygène résiduel soit repiéagé.

2.1.2 L'extraction sous vide du CO₂ issu de la combustion

Une fois les tubes scellés passés en combustion totale, une marque est faite au couteau à verre sur le tube, et celui-ci est introduit dans un casseur placé sur une ligne à vide (Figure 12). Ce système permet de casser le tube à échantillon sous vide et ainsi de libérer les gaz de combustion (CO₂, H₂O et incondensables) dans la ligne d'extraction. Le CO₂ et l'eau formés par la combustion sont transférés dans un piège à température variable placé à la température de l'azote liquide (-196 °C). Les incondensables résiduels sont pompés. La séparation entre CO₂ et H₂O se fait alors cryogéniquement (à -135 °C) au moyen de la régulation du piège à température variable.

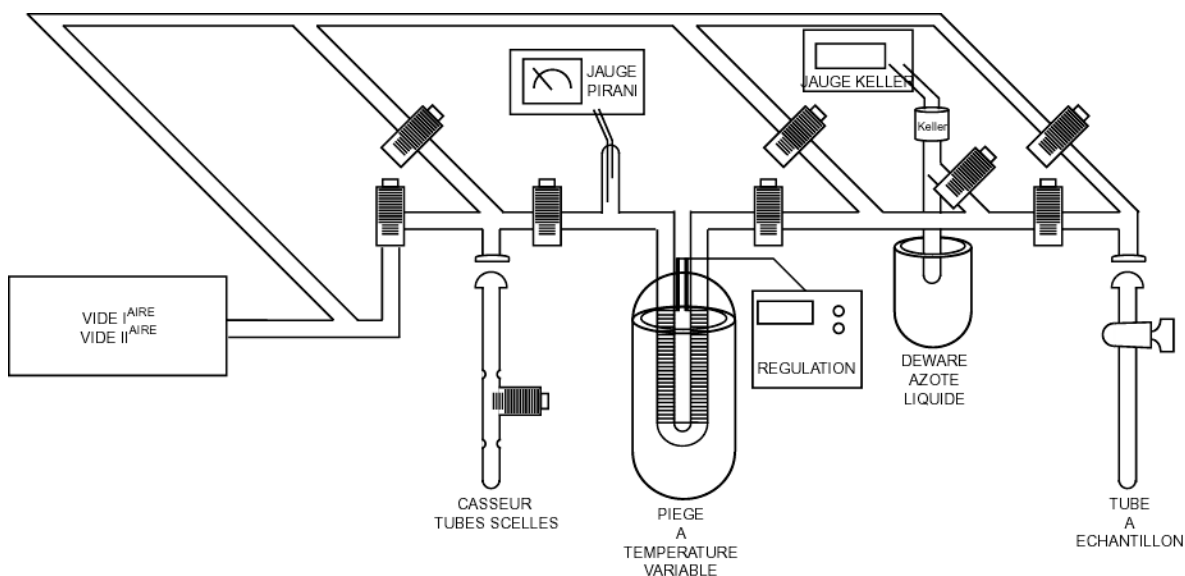


Figure 12. Ligne d'extraction sous vide.

Les quantités de CO₂ formées lors de la combustion sont mesurées au moyen de la jauge Keller (PAA-23S, gamme de pression : 0-1 bar abs). La jauge a été au préalable calibrée (Figure 13) au moyen de quantités connues CO₂ obtenues par attaques acides classiques sur des standards carbonates.

¹ Afin d'éviter des explosions en cascade lors de la combustion (par propagation de l'onde de choc si un des tubes ne supporte pas la pression engendrée), chaque tube scellé est placé dans son propre tube en céramique émaillée dans le four.

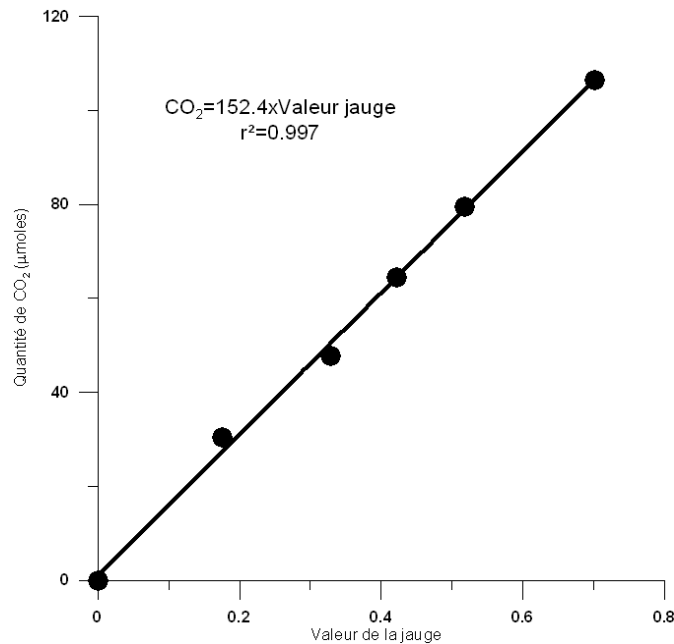


Figure 13. Calibration de la jauge Keller à l'aide de quantités connues de CO₂.

2.1.3 Mesure des blancs en carbone

Afin de mesurer les valeurs de blanc de filtres en carbone, 3 ont été préparés de manière identique à ceux destinés aux prélèvements d'échantillons : combustion à 1000°C pendant 1 heure, puis tube scellé en présence de CuO et combustion totale à 950°C pendant 6 heures. Les quantités de carbone extraites des 3 filtres sont reportées au Tableau 3.

#	Valeur jauge de Keller	[CO ₂] (μmoles)
1	0.005	0.76
2	0.003	0.46
3	0.009	1.37

Tableau 3. Mesure de blancs en carbone sur les filtres vierges.

La valeur moyenne de blanc en carbone est donc de $0.9 \pm 0.5 \mu\text{moles}^2$.

2.1.4 La spectrométrie de masse à source gazeuse

La spectrométrie de masse repose sur le principe suivant : un faisceau d'ions est créé par un filament à partir de gaz (CO₂, H₂, N₂, SO₂) dans la source. Ce faisceau est alors accéléré par un champ électrique et dévié dans un champ magnétique. Au sortir de l'aimant les ions déviés sont triés par le secteur magnétique, le rayon de courbure de la trajectoire ne dépend alors que de la masse de l'ion (G. Faure, 1977). L'analyse de l'abondance des isotopes stables est alors réalisée par intégration des intensités résultant de l'ionisation du gaz, arrivées sur les collecteurs appropriés. La comparaison des abondances isotopiques est rendue précise par la fabrication de systèmes

² Cette quantité de carbone est négligeable comparée aux quantités attendues lors de l'extraction de prélèvements atmosphériques ou provenant des sources de pollution (au minimum 50 μmoles attendues).

d'introduction s'affranchissant de tout fractionnement, lié au fait que la majeure partie du gaz (celle non ionisée) est pompée au niveau de la source, par la mesure alternative du gaz échantillon et d'un gaz standard.

Le spectromètre de masse à source gazeuse Finnigan® Delta Mat E utilisé est équipé de trois collecteurs recueillant les masses 44, 45 et 46 du CO₂ (Figure 14). La masse 46 permet de calculer la contribution de l'¹⁷O sur la masse 45 (¹²C¹⁶O¹⁷O).

La vanne d'introduction à double entrée a pour but de pouvoir comparer de manière rapide et fréquente le gaz échantillon et le standard. Il en résulte une très grande précision sur la mesure (généralement meilleure que 0,05 ‰). Les quantités minimales nécessaires pour l'analyse sont typiquement inférieures à la micromole de CO₂.

L'inconvénient du spectromètre de masse en mode dynamique est son faible rendement d'ionisation (≈1 %). En effet, la plus grande partie de l'échantillon introduit est pompée, seule une faible partie est ionisée et donc analysée. Ceci découle du fait que le spectromètre de masse est toujours relié au pompage (qui évacue en particulier la partie non-ionisée de l'échantillon ou du standard introduite dans la source).

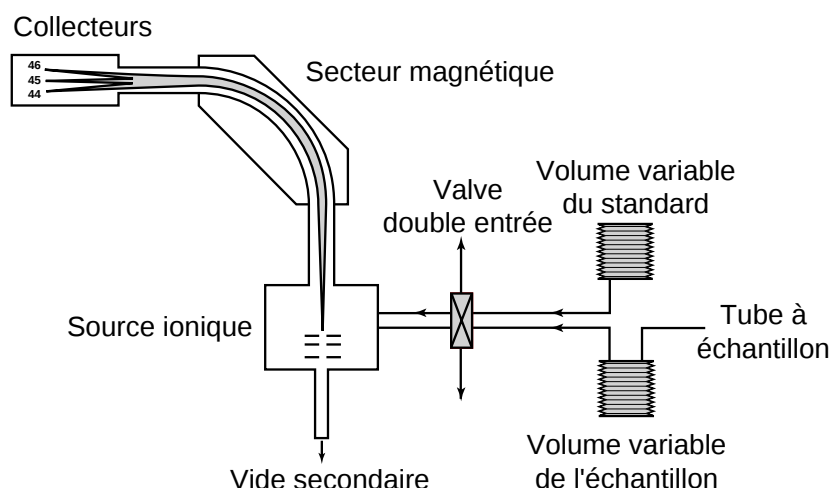


Figure 14. Schéma du spectromètre de masse dynamique à double collecteur (d'après Boyd, non publié).

2.2 L'AZOTE

Compte tenu des faibles quantités d'azote libérées lors de la combustion des particules (généralement inférieures à 3 µmoles), la technique de spectrométrie de masse en mode statique a dû être utilisée pour l'étude du δ¹⁵N des particules (aussi bien atmosphériques que celles émises par les différentes sources urbaines).

Par opposition au spectromètre de masse dynamique, le spectromètre de masse statique, lui, analyse la totalité de l'échantillon (le spectromètre est isolé du pompage). L'échantillon n'est plus comparé au standard aussi systématiquement qu'en mode dynamique. L'échantillon est analysé une fois et le standard deux fois, d'où une baisse de précision des analyses (±0,5 ‰), mais l'intérêt de cette méthode est la nette augmentation de la sensibilité (d'un facteur 1000 environ). Les quantités analysables par spectrométrie fonctionnant en mode statique sont de l'ordre de 1 à 2 nanomoles. Le spectromètre de masse est un modèle VG à 5 collecteurs (seulement 3 sont

utilisés) fonctionnant en mode statique. Son volume intérieur est d'environ 1 litre. Le courant de la source de Nier est réglé pour obtenir un temps de demi-vie de l'azote de l'ordre de l'heure. La mesure simultanée de l'intensité des masses 28, 29 et 30 est gérée par un logiciel. Les contributions éventuelles d'air ou de monoxyde de carbone sont détectées par les mesures d'intensité sur les masses 12 (C) et 40 (Ar).

2.2.1 L'introduction des tubes scellés

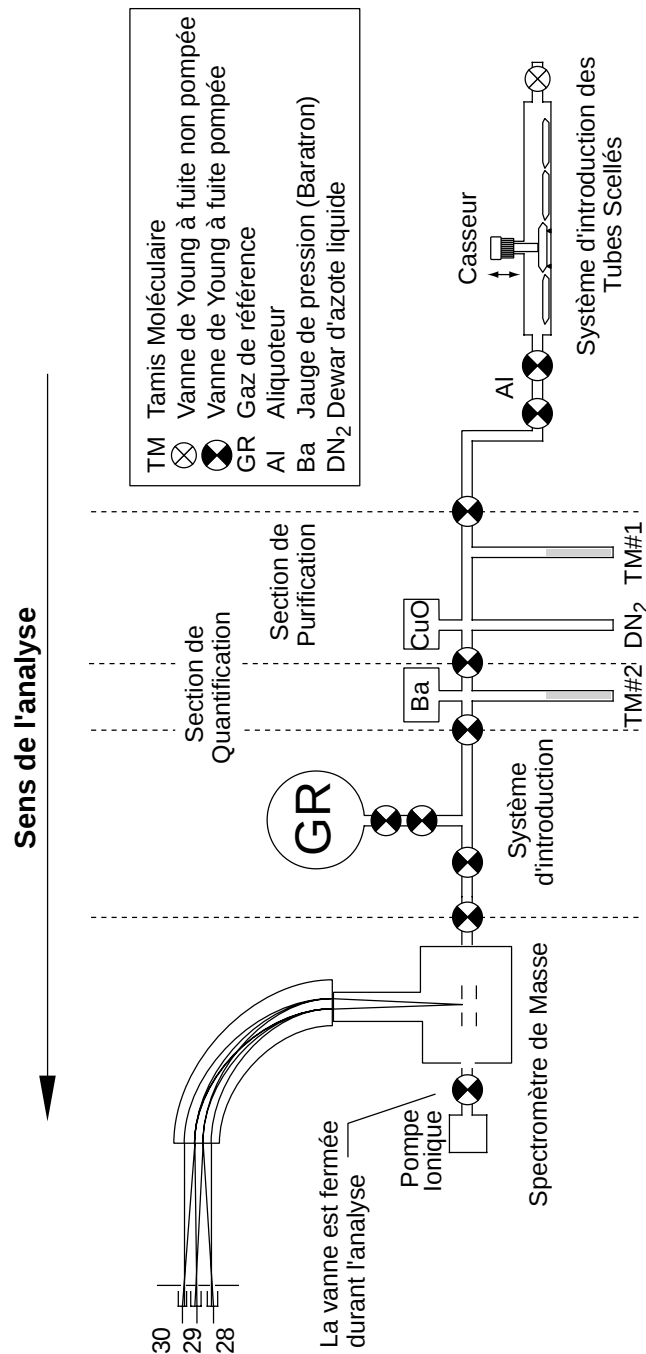


Figure 15. Schéma de la ligne d'extraction et du spectromètre de masse statique (Cartigny, 1997)

Le système d'introduction des tubes scellés sur la ligne d'extraction couplée au spectromètre de masse en mode statique est représenté sur la Figure 15. Il s'agit d'un casseur, permettant de casser les tubes à échantillon sous vide. Les tubes y sont introduits et mis sous vide pendant une nuit.

Ce système d'introduction a deux avantages. D'une part il permet l'introduction des échantillons afin qu'ils soient analysés. Mais il permet aussi d'introduire le gaz standard contenu dans le ballon de gaz de référence.

2.2.2 La purification des échantillons

L'étape fondamentale dans la mesure du $\delta^{15}\text{N}$ est la séparation complète du carbone et de l'azote. En effet parmi les diverses espèces carbonées se trouve le monoxyde de carbone ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, et $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$), mesuré sur les masses 28, 29 et 30. L'azote ($^{14}\text{N}^{14}\text{N}$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ et $^{15}\text{N}^{15}\text{N}$) est mesuré sur les mêmes collecteurs. Il apparaît donc que si la séparation entre l'azote et le monoxyde de carbone n'est pas complète, il y aura interférence des deux signaux.

Des études précédentes (Beaumont *et al.*, 1994) ont montré que la présence de 1 % de C^{16}O introduisait un biais du $\delta^{15}\text{N}$ de $\approx +7\text{‰}$. De même la présence d'argon (Mariotti, 1984) ou de traces d'oxygène, réagissant avec le carbone du filament pour former du CO (Young, 1959) est tout aussi indésirable.

Les espèces azotées sont donc converties en azote moléculaire N_2 (incondensable dans l'azote liquide), et les autres en espèces condensables (et donc séparables cryogéniquement de l'azote). Dans un premier temps tous les gaz issus de la combustion vont être concentrés par piégeage sur un tamis moléculaire (zéolite 5 Å) refroidi à la température de l'azote liquide (-196 °C). Les gaz sont alors libérés et oxydés grâce à l'utilisation de CuO chauffé à 450 °C et condensés à l'azote liquide. Cette étape permet d'oxyder et de piéger les espèces hydrogénées, ainsi que les oxydes de carbone et de soufre. Les espèces azotées éventuelles sont ici réduites en N_2 . Le gaz restant n'est donc plus constitué uniquement que d'azote sous forme N_2 .

2.2.3 La quantification de l'azote

Une jauge de pression capacitive (Baratron®), placée sur la ligne, permet la quantification de l'azote libéré par la combustion des échantillons considérés grâce à une calibration qui relie le signal obtenu à des quantités de gaz connus. Connaissant la masse de poussières introduite, il est possible de calculer la concentration d'azote de nos échantillons. La précision de la méthode est de 2,5 % pour des quantités d'azote inférieures à $0,24\text{ }\mu\text{g}$ et de 5 % au-dessus. Dans le cas de nos échantillons, la précision est de 5 %.

2.2.4 Les blancs d'analyse

Les sources de pollution possibles pour l'analyse en statique sont au nombre de trois :

- L'adsorption de l'azote atmosphérique sur les parois en Pyrex de la ligne lors de remises à l'air ou d'éventuelles fuites ou micro-fuites.

- La pollution apportée par l'échantillon lui-même, ainsi que l'utilisation du platine.
- L'huile de pompe qui peut être présente en traces dans la ligne, si elle est brûlée par l'un des fours de la ligne produit de l'azote organique.

Pour notre protocole les valeurs de blanc sont typiquement de l'ordre de 25 nmoles ($\delta^{15}\text{N}$ très variable de -8.6 à 8.8 ‰) pour les mesures de particules piégées sur filtres, et 5 nmoles ($\delta^{15}\text{N}=12.3\pm 2.7$ ‰) pour les mesures de particules non piégées sur filtres. Les quantités d'azote libérées dans l'ensemble des échantillons sont de l'ordre de plusieurs centaines de nanomoles (nmoles), ce qui implique un biais induit par le blanc d'analyse inférieur à l'erreur sur la mesure (± 0.5 ‰).

2.2.5 L'analyse isotopique

Le point essentiel lors de la mesure isotopique au spectromètre de masse statique est de s'assurer de la bonne reproductibilité des mesures. C'est pourquoi il est important que les introductions et les mesures des gaz soient effectuées à des intensités identiques sur le collecteur principal ($m/z=28$), et à des intervalles de temps réguliers (ici toutes les 13 minutes), afin d'éviter d'éventuelles difficultés de non-linéarité. De plus le protocole d'introduction et de transfert du gaz est chronométré. Ceci a pour effet d'obtenir une assez bonne exactitude sur la mesure : $\pm 0,5$ ‰. Cette exactitude a été établie par l'analyse de standards internationaux.

L'analyse isotopique se déroule comme suit :

- Analyse de 4 aliquotes de standard.
- Analyse de l'échantillon.
- Analyse de 2 aliquotes de standard.

La première partie de l'analyse sert à conditionner le spectromètre de masse, au moyen de 4 aliquotes de gaz standard (on introduit des volumes aléatoires). En utilisant la relation linéaire entre la taille connue de l'aliquote de standard et l'intensité recueillie sur le collecteur principal, il est possible de calculer, à partir de l'intensité de notre échantillon, la taille de l'aliquote des derniers standards nécessaire pour obtenir une intensité comparable. Afin d'obtenir le signal désiré (3000 à 7000 pA, entre 1 et 2 nmol) sur le collecteur principal, l'échantillon peut être fractionné en plusieurs parties avant introduction dans le spectromètre : 3, 6, 9, 12, 27, 30 ou 90 %.

L'analyse au spectromètre s'effectue en deux parties. Avant l'introduction du gaz, le spectromètre est isolé manuellement du pompage. Après 6 mesures du gaz résiduel, le gaz est introduit automatiquement pendant 26 mesures. La vanne d'introduction est alors fermée automatiquement et la ligne remise en pompage. La mesure isotopique débute alors réellement. L'analyse du gaz s'effectue sur 29 mesures, les 26 premières et la dernière correspondent aux mesures simultanées sur les masses 28, 29 et 30. Les deux restantes sont effectuées sur les masses 12 et 40, permettant ainsi de détecter les présences de carbone sous forme de CO , CH_4 , etc (issu d'une combustion incomplète) ainsi que d'argon (contribution atmosphérique).

Comme le montre la Figure 2.6, après une croissance au moment de l'introduction de l'échantillon, une décroissance du signal sur les masses 28, 29 et 30 est observée (le spectromètre est réglé pour que la demi-vie de l'azote soit d'environ 1 heure). Afin de pouvoir effectuer des comparaisons d'une analyse à l'autre, cette décroissance est extrapolée, ce qui nous permet d'obtenir l'intensité sur le collecteur principal à l'origine

(notée $28_{\text{intercept}}$, (Boyd et Pillinger, 1990). Le rapport $^{29}/_{28}$ de l'azote peut être calculé de deux manières : soit en considérant le $(^{29}/_{28})_{\text{intercept}}$, soit en prenant le rapport d'intensité moyen obtenu au cours de l'analyse. Il va de soi que dans les deux cas le rapport isotopique de l'azote calculé est le même. Il apparaît néanmoins que la mesure sur les standards internationaux est plus stable si elle est calculée à partir du $(^{29}/_{28})_{\text{moyen}}$. Cela provient du fait que le calcul à partir du $(^{29}/_{28})_{\text{intercept}}$ dépend de l'étalement des mesures, et donc de l'erreur introduite par une valeur anormale. Cet effet est nettement gommé par le calcul à partir de la mesure du $(^{29}/_{28})_{\text{moyen}}$.

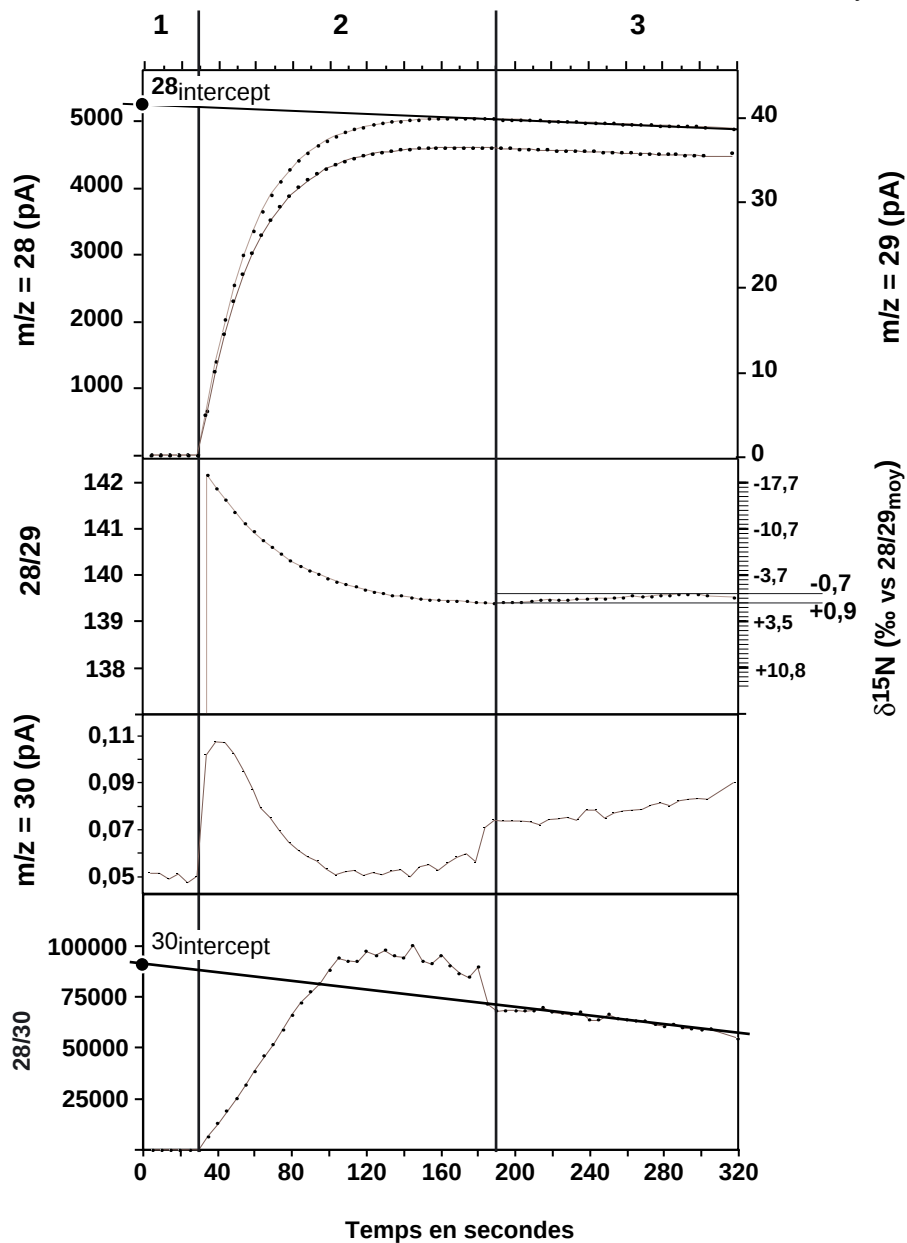


Figure 16. Un exemple d'analyse du $\delta^{15}\text{N}$ par spectrométrie de masse statique (Cartigny, 1997).

Du point de vue analytique la mesure isotopique dure 1h32'30". Les premières 53'30" servent à conditionner le spectromètre de masse par l'introduction et l'analyse de 4 standards. Dans le même temps le tube scellé contenant l'azote issu de la combustion de l'échantillon est cassé (à 1h07'), puis le gaz transféré dans le système de purification. L'azote étant incondensable à -196°C, ce transfert s'effectue par une concentration du gaz dans le premier tamis moléculaire. Le tamis est alors réchauffé à 120 °C (à 59'), afin de libérer le gaz qui évolue vers le baratron (grâce au deuxième tamis moléculaire refroidi à -196 °C). Entre les deux est placé un four à CuO (à 450 °C) servant à éliminer lors du transfert les éventuels oxydes d'azote et CO présents. L'azote est alors libéré et la pression au Baratron est mesurée au bout de 5 minutes (à 41'30"). La fraction désirée de gaz échantillon est alors introduite dans le spectromètre de masse pour l'analyse (à 39'). Les dernières 27'30" servent à analyser les deux derniers standards, dont les volumes ont été calculés pour obtenir la même intensité sur le collecteur principal que celle de l'échantillon.

2.2.6 Comparaison des compositions isotopiques mesurées sur les nitrates et l'ammonium

Lors de la préparation des échantillons, une étape de dégazage à 450°C sur la ligne à vide est prévue afin d'obtenir un échantillon le plus pur possible. Les premiers résultats montrent que ce dégazage entraîne la perte d'une partie de l'azote total, sous forme d'ammonium (Tableau 4), le reste de l'azote étant sous forme de nitrate.

Échantillon	[N ₂] ppm massique	$\delta^{15}\text{N}$ ± 0.5 ‰ vs atmosphère
	Dégazage à 450°C	
CPCU Grenelle	2100	4.6
	Dégazage à température ambiante	
CPCU Grenelle	7300	-12.4

Tableau 4. Comparaison des concentrations en azote et $\delta^{15}\text{N}$ mesurés sur NO_3 et NH_4 .

Le résultat montre donc que l'ammonium perdu représente 71 % de l'azote total de l'échantillon. Les compositions isotopiques sont quant à elles totalement différentes, très négative pour l'azote total et positive pour le nitrate. Un simple mélange isotopique nous permet de calculer que, dans cet échantillon, l'ammonium a une concentration de 4800 ppm pour un $\delta^{15}\text{N}$ de -16.8 ‰, encore plus négatif.

Il apparaît donc que le $\delta^{15}\text{N}$ de l'azote est majoritairement conditionné par sa forme ammonium. Pour la suite de la discussion, et tout du moins sur la première phase de prélèvement, nous faisons le choix de travailler sur l'azote total (c'est-à-dire un dégazage à température ambiante), mais qu'il pourrait être intéressant d'envisager une double mesure pour chaque échantillon afin de s'intéresser à la spéciation de l'azote dans les particules atmosphériques.

2.3 LE PLOMB

2.3.1 Passage en solution

L'analyse des rapports isotopiques du plomb par ICP-MS-MC nécessite un passage de l'échantillon en solution. Pour ce faire nous avons pris le parti d'effectuer pour chaque échantillon prélevé sur filtre 2 attaques acides différentes. Une première attaque par un acide légère (HBr) et une attaque forte par HF. De plus ceci nous permettra de pouvoir apprécier d'éventuelles différences entre la partie du plomb adsorbée sur les particules (pouvant de résulter de coagulation ou processus secondaires), et sa partie intrinsèque.

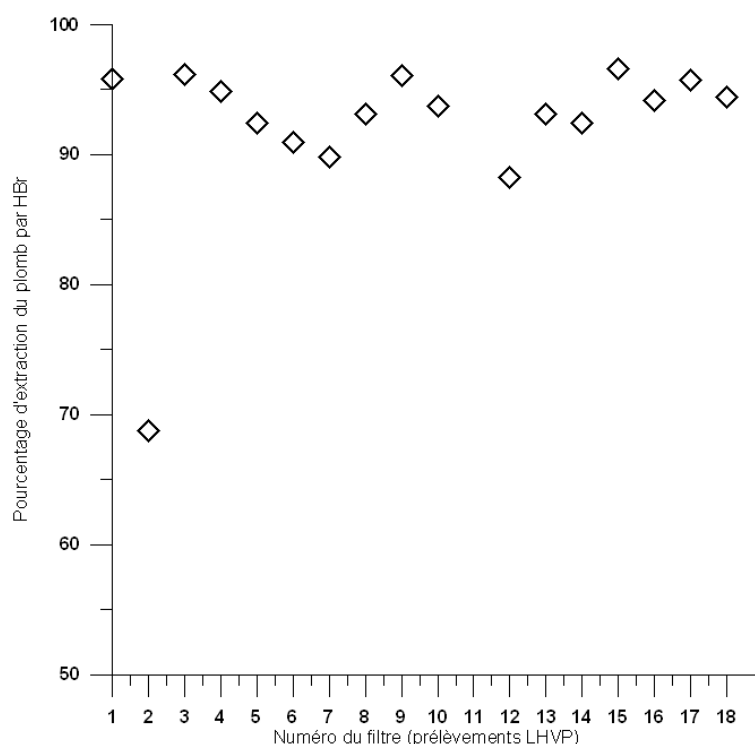


Figure 17. Pourcentages d'extraction du plomb par attaque acide HBr.

La Figure 17 montre que les pourcentages d'extraction par attaque acide légère HBr sont généralement supérieurs à 90 % (seul 1 échantillon présente un rendement inférieur à 70 %).

Afin de pouvoir valider l'utilisation de l'attaque HBr (analytiquement préférable), qui permet d'obtenir un protocole analytique simplifié et beaucoup plus rapide, il faudra s'assurer que ceci n'a aucune incidence au niveau des rapports isotopiques du plomb total. C'est-à-dire que si jamais il existe une différence isotopique entre les 2 phases extraites, l'extraction par attaque acide HBr, pour être validée, doit avoir des rapports isotopiques similaires à ceux du plomb total.

En utilisant les mêmes protocoles, 1 filtre vierge a aussi été analysé, afin d'obtenir les valeurs de « blancs » en plomb. Les résultats donnent une quantité de plomb de 23.6 ng, soit environ 1000 fois plus faible que les quantités généralement extraites dans les échantillons.

2.3.2 Analyse isotopique du plomb par ICP-MS-MC

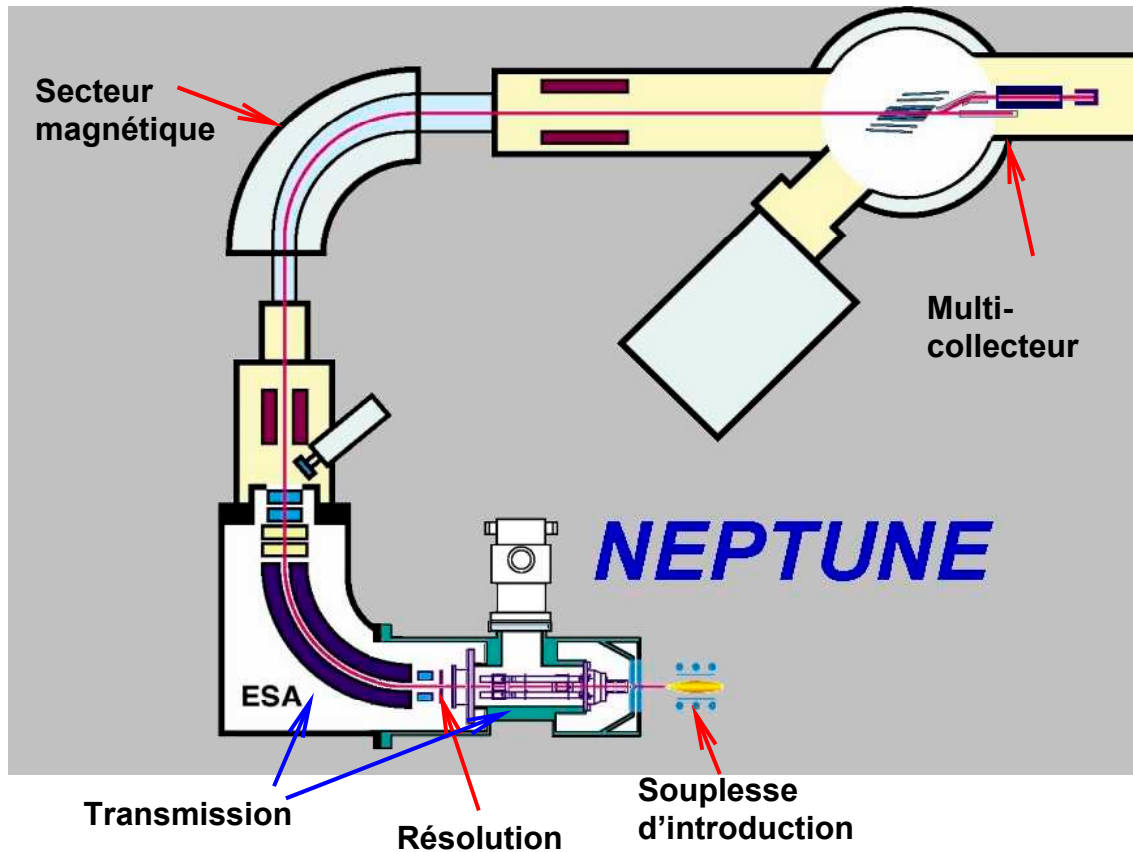


Figure 18. Schéma de fonctionnement du NEPTUNE.

Les rapports isotopiques du plomb sont déterminés par ICP-MS-MC (NEPTUNE, Thermo-Finningan ; Figure 18) ou spectromètre de masse multi-collecteurs à plasma induit. Les procédures analytiques sont détaillées dans White *et al.* (2000), mais pour les besoins de cette étude, des développements spécifiques ont été nécessaires. Dû aux principes physiques de la machine, un fractionnement de masse important est observé : environ 10 fois celui observé par la méthode classique de thermo-ionisation (TIMS). Néanmoins ce fractionnement de masse est dépendant du temps (mais stable au cours de celui-ci) et suit une loi exponentielle. Les relations entre les différents isotopes du plomb étant linéaires, nos résultats sur les standards NIST981 et NIST 982, montrent que le fractionnement instrumental des isotopes du plomb est uniquement dépendant de la masse. Le calcul donne une estimation du biais de 0.7 % par amu. Le fait que le fractionnement soit uniquement dépendant de la masse permet d'effectuer une correction en utilisant le thallium, élément de masse similaire à celle du plomb (White *et al.*, 2000).

Nous avons, de plus, utilisé une séquence échantillon - standard afin de contrôler une potentielle instabilité de l'instrument. La séquence utilisée est la suivante : Blanc – Solution de rinçage HNO₃, 3 % (3mn) – Blanc – Échantillon - Le niveau de blanc obtenu est très faible (<1 mV sur le ²⁰⁸Pb) et est soustrait à l'échantillon suivant dans la

séquence. Cette séquence a été contrôlée par l'analyse d'un standard NIST982 en tant qu'échantillon.

Pour cette étude, les échantillons ont été dilués jusqu'à obtenir des concentrations en plomb dans la gamme de 50-100 ppb en solution. 20 à 30 ng de thallium (Tl) furent ajoutés à 1 ml de solution. Les solutions sont introduites grâce à un micro-nébuliseur avec un flux de $50 \mu\text{l}.\text{min}^{-1}$ dans une chambre quartz. Chaque échantillon est analysé avec une période d'intégration de 8 s. Typiquement, 50 ppb de plomb génèrent un signal de 2 volts sur la cage de Faraday du ^{208}Pb . L'analyse ICP-MS-MC ainsi faite permet d'arriver à des niveaux d'erreur très faibles (Cocherie *et al.*, 1998) :

- $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$: 0.1 %
- $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$: 0.05 %
- $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 0.15 %

2.3.3 Comparaison des rapports isotopiques mesurés suivant le type d'attaque acide

Comme discuté précédemment, les résultats d'extraction par attaque acide HBr sont satisfaisants. Ceci permet, par rapport à une attaque acide totale (HF), d'avoir un protocole expérimental moins contraignant, mais surtout un gain de temps appréciable. Afin de valider de manière définitive la méthode, il faut s'assurer que ceci n'entraîne pas de différence significative entre les rapports isotopiques du plomb mesurés sur la phase adsorbée (attaque acide HBr) et le plomb total des particules (représenté par la somme pondérée du plomb adsorbé et du plomb intrinsèque obtenu par attaque acide HF).

Le plomb total est donc un mélange à 2 composants entre la phase adsorbée et la phase intrinsèque. Il est aisé de recalculer les rapports isotopiques du plomb total à partir des résultats obtenus sur les 2 phases.

Le mélange est décrit par le système d'équations suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{\text{mélange}} = \frac{C_1 + qC_2}{1 + q} \\ i\text{Pb}_{\text{mélange}} = \frac{C_1 i\text{Pb}_1 + qC_2 i\text{Pb}_2}{C_1 + qC_2} \end{array} \right. \quad (\text{Équation 1})$$

Où C_x représente la concentration en plomb dans chaque composant du mélange, $i\text{Pb}_x$ ses rapports isotopiques correspondants, et « q » le rapport de mélange. Pour chaque rapport isotopique il est possible de calculer la valeur du mélange des 2 phases du plomb (adsorbée + intrinsèque).

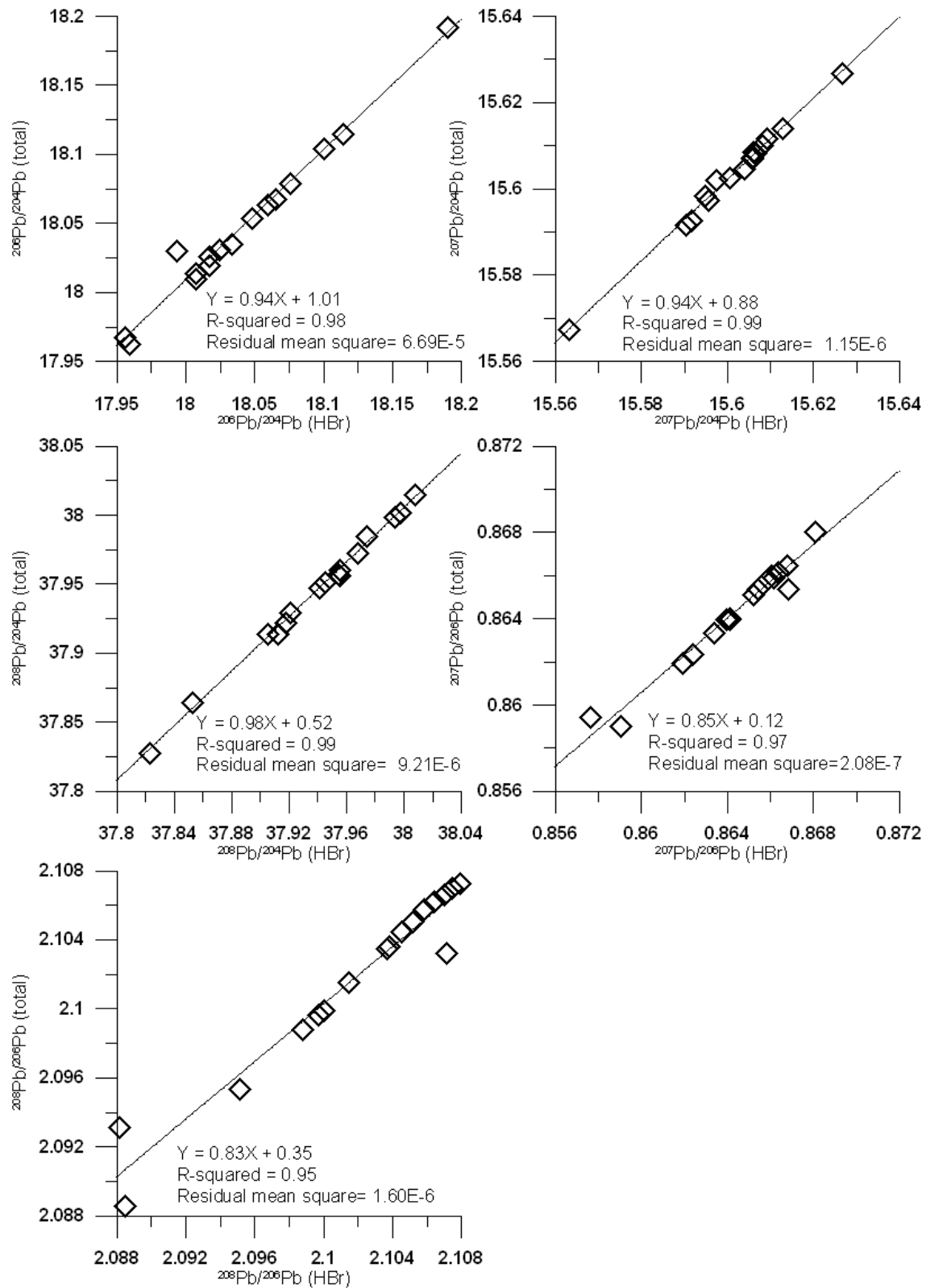


Figure 19. Comparaison des rapports isotopiques du plomb total et obtenu après attaque acide HBr.

Les résultats (Figure 19) montrent que, quel que soit le rapport isotopique du plomb considéré, il existe une très bonne relation entre le rapport isotopique mesuré dans la phase obtenue après attaque acide HBr et le rapport isotopique calculé du plomb total. L'erreur isotopique relative (σ) induite par l'attaque acide HBr par rapport au plomb total de l'échantillon est donnée par :

$$\sigma (\%) = \frac{|iPb_{HBr} - iPb_{total}|}{iPb_{total}} \times 100 \quad (\text{Équation 2})$$

Où « iPb » représente les rapports isotopiques du plomb. Ce calcul a été fait sur l'exemple des prélèvements atmosphériques, et sur le rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Figure 20).

Les résultats montrent qu'à l'exception de l'échantillon du 27 février qui donne une erreur proche de 0.2 %, tous les erreurs induites par l'utilisation de l'attaque acide HBr sont inférieures à l'erreur analytique sur la mesure (0.15 % sur le rapport $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$).

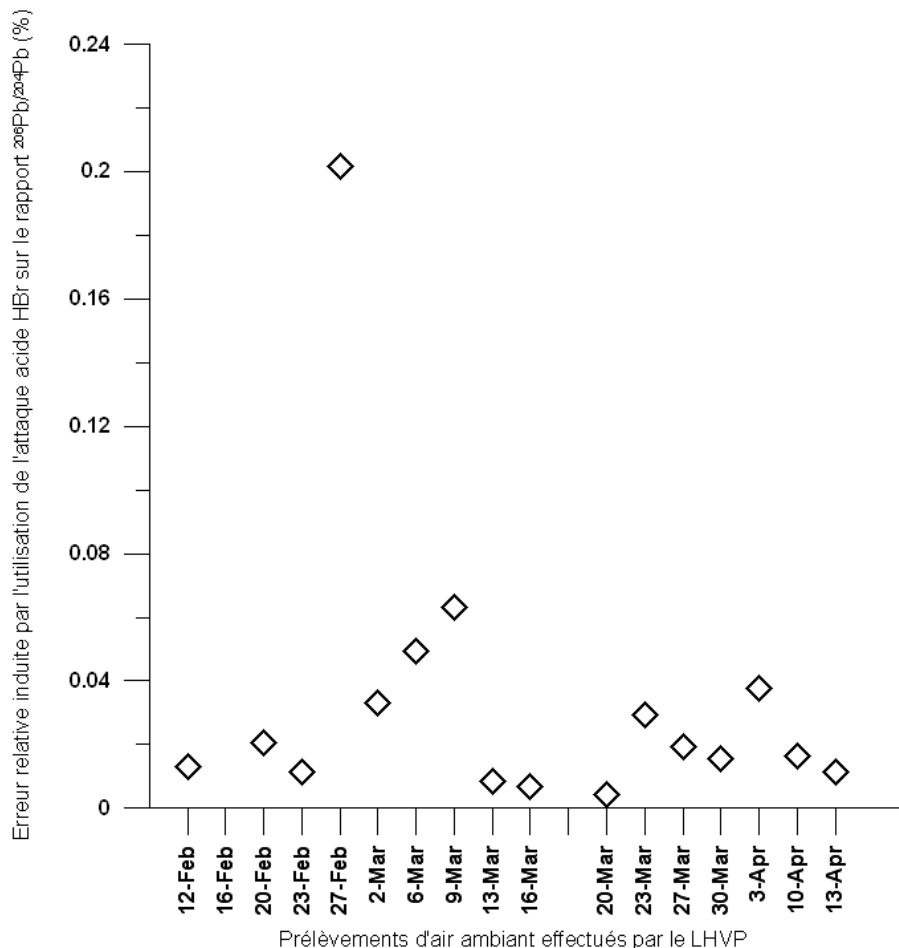


Figure 20. Erreur relative isotopique induite par l'utilisation de l'attaque acide HBr.
Exemple des prélèvements atmosphériques sur le rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

L'ensemble de ces résultats montre donc qu'il est viable d'utiliser uniquement l'attaque acide HBr comme méthode d'extraction du plomb pour les analyses isotopiques. Les résultats obtenus sur la phase HBr sont représentatifs du plomb total.

2.4 LE STRONTIUM

Les concentrations en strontium sont mesurées par IPC-MS AES. Dans le cas de cette étude, comme pour le plomb, il a été choisi d'effectuer 2 types d'attaques acides lors de la mise en solution : une attaque légère HBr et une attaque forte HF. Le choix de cette double attaque a été, de nouveau motivé, par un gain de rendement analytique, et par le fait que cela nous permettra d'apprécier d'éventuelles différences entre le strontium adsorbé et le strontium intrinsèque des particules.

Les rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sont ensuite mesurés par spectrométrie de masse à source solide après séparation chimique du Sr sur résine échangeuse d'ions.

2.4.1 Rendement d'extraction des attaques acides

Les résultats (Figure 21) montrent que l'attaque légère par HBr permet d'obtenir généralement un rendement supérieur à 80 % (seul 1 échantillon a donné un rendement inférieur, de 50 %).

Cette méthode semble donc suffisante pour l'extraction. Comme pour le plomb il est nécessaire de confirmer ceci au niveau des différents rapports isotopiques pour pouvoir valider la méthode.

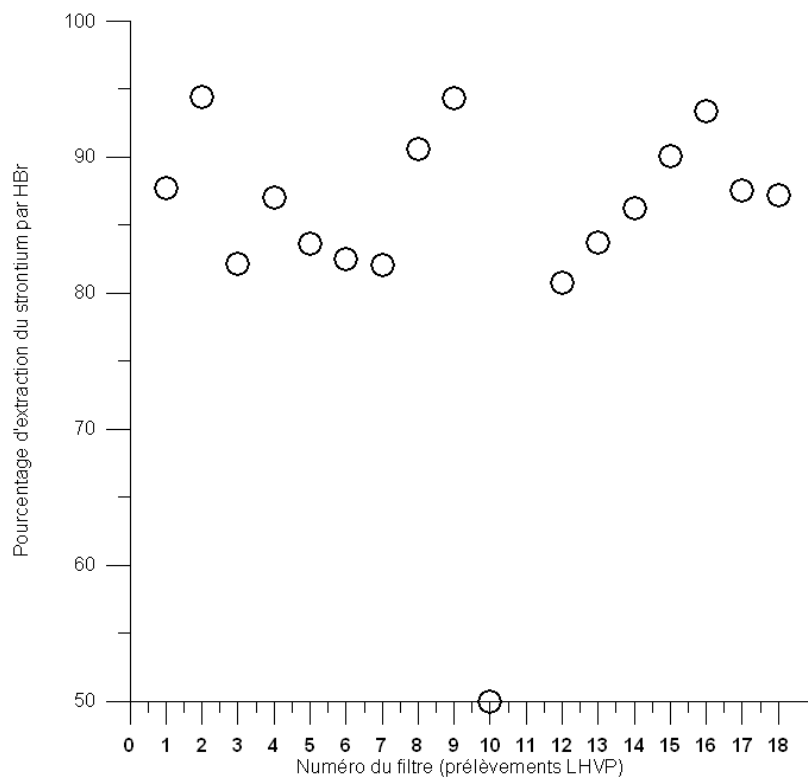


Figure 21. Pourcentages d'extraction du strontium par attaque acide HBr.

2.4.2 Analyse isotopique du strontium

2.4.2.1 Séparation chimique du Sr sur résine

Les séparations chimiques ont été effectuées à partir de la méthode de Pin et Bassin (1992). Cette méthode est couramment utilisée sur des eaux naturelles, des eaux usées (effluents de stations de lagunage) ou encore sur des lessivats de roches ou même des coquilles de mollusques.

La résine utilisée est une résine cationique à groupements sulfonates (SO_3^-) de type AG50-X8 (200-400 mesh) fabriquée par Biorad®, X8 étant le taux de pontage des chaînes de polymères, c'est à dire la porosité de la résine, 200-400 mesh exprimant la taille des grains de la résine.

La séparation se fait sur des colonnes de 2 ml de résine. Les groupements sulfonyles de la résine (SO_3H) en partie dissociés présentent une affinité à attirer les ions chargés positivement. C'est notamment la compétition entre les ions H^+ et M^+ qui règle les phénomènes d'absorption sur les groupements de la résine. Parmi les ions doublement chargés, le Sr est celui qui a l'affinité la plus forte après le Ba, d'autres éléments tels les métaux de transition sont bien retenus par la résine, c'est la variation d'acidité du milieu qui va permettre de faire varier les coefficients de partage entre éléments. Afin de garder une bonne séparation des différents pics d'élution seuls 10 à 20 % des sites de la résine sont utilisés, il faut donc prendre garde à ne pas saturer la résine au moment de la charge de l'échantillon. Dans ce but, un rapide calcul est effectué à partir des teneurs en éléments majeurs pour ne pas dépasser $1/10^e$ de la capacité de la résine (capacité AG50-X8 humide : 2 meq.ml^{-1}).

La séparation chimique proprement dite s'effectue en deux étapes :

- Première chimie, elle permet de faire une séparation grossière de Ca-Sr et d'éliminer une grande partie de la matrice de l'échantillon.
- Seconde chimie, elle sert à purifier le Sr.

Ces deux étapes sont quasiment identiques, et consistent à faire une élution progressive du Sr en HCl 2N. Il est important que le Ca soit bien éliminé car il inhibe la thermoinisation du Sr lors de l'analyse par spectrométrie de masse.

2.4.2.2 Analyse par spectrométrie de masse

Les mesures sont effectuées sur un spectromètre de masse à source solide Finnigan MAT 262.

A la fin des chimies, l'éluat est évaporé et le résidu est repris en acide nitrique et oxyde de Tantale puis déposé sur un filament de tungstène qui a préalablement été dégazé sous vide à très haute température afin de débarrasser la surface du filament de toute impureté.

L'échantillon est ensuite introduit dans la source du spectromètre et fixé sur le barillet à 6 positions. La source est mise sous vide par deux pompages successifs (pompe à palette jusqu'à 10^{-3} mmHg plus une pompe turbo jusqu'à 10^{-5} mmHg, puis un pompage ionique jusqu'à 10^{-7} mmHg). Le vide est ensuite amélioré par ajout d'azote liquide dans un doigt de gant plongeant dans la source.

L'émission d'ions se fait par thermoinisation, le filament est chauffé automatiquement en 3 étapes de 5 mn chacune (0-1.9 A; 1.9-2.3 A et 2.3-2.6 A). Le signal émis est ensuite focalisé, si l'intensité du signal n'est pas suffisante pour l'acquisition des données, on chauffe le filament jusqu'à obtenir un signal minimum de 800 mV sur le ^{88}Sr .

L'acquisition des données se fait sur un minimum de 60 rapports en multi-collection dynamique.

2.4.2.3 Reproductibilité du standard de Sr NBS 987 et blancs de Sr

Le standard de Sr NBS 987 a systématiquement été analysé dans chaque barillet (1 standard pour 5 échantillons).

La discrimination de masse liée à la thermoionisation est automatiquement corrigée par le logiciel qui gère le spectromètre de masse. La correction se fait à partir de la mesure du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dont le rapport naturel est de 0.1194.

La valeur moyenne obtenue sur le spectromètre de masse est : $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710227 \pm 3.3 \cdot 10^{-5}$ (2 σ) , la valeur certifiée étant $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.71024 \pm 2 \cdot 10^{-5}$

Les blancs varient entre 30 et $50 \cdot 10^{-12}$ g de Sr ce qui est négligeable par rapport aux teneurs, même les plus faibles, de nos échantillons.

2.4.3 Comparaison des rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesurés suivant le type d'attaque acide

Comme nous venons de le voir, l'extraction du strontium par attaque acide HBr donne un rendement généralement supérieur à 90 %. Ceci a pour conséquence que les concentrations mesurées dans la phase extraite par acide HF sont très faibles (généralement inférieures à $2 \mu\text{g.l}^{-1}$), et donc en dessous du seuil d'analyse isotopique par TIMS.

Seule un échantillon présente une concentration en strontium dans la phase attaque acide HF suffisamment importante pour être analysée ($7.1 \mu\text{g.l}^{-1}$; Tableau 5).

Échantillon	$[\text{Sr}]_{\text{HBr}}$ $\mu\text{g.l}^{-1}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{HBr}}$	$[\text{Sr}]_{\text{HF}}$ $\mu\text{g.l}^{-1}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{HF}}$
LHVP 27/03	44.5	0.708888	7.1	0.717969

Tableau 5. Comparaison des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre les attaques acides HBr et HF.

Tout comme pour le plomb il est possible de calculer le rapport isotopique du strontium total et l'erreur isotopique induite par l'utilisation des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de la phase HBr. Les résultats donnent :

- $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{total}} = 0.710137$
- $\sigma = 0.17 \%$

Nous voyons donc, malheureusement sur l'exemple d'un seul échantillon, que le fait d'utiliser l'extraction par attaque acide HBr entraîne un très léger biais au niveau isotopique. Néanmoins, le strontium intrinsèque des particules représente les apports terrigènes, c'est-à-dire le bruit de fond naturel. Or dans cette étude l'accent est porté

sur l'aspect pollution atmosphérique (représentée pour le strontium par sa partie adsorbée), ce qui valide la mise en solution par attaque acide HBr.

3 Échantillons

3.1 LES SOURCES FIXES

3.1.1 CPCU

La Compagnie Parisienne de Chauffage Urbain (CPCU) représente le 1^{er} producteur de chauffage sur la capitale. Elle fonctionne à partir d'un réseau de centrales disséminées dans la capitale et sa région proche (Figure 22). Les combustibles utilisés se répartissent de la manière suivante :

- Gaz naturel : S^t Ouen et Vitry.
- Charbon : S^t Ouen.
- Fuel domestique TTBTs : Ivry, Bercy, Vaugirard et Grenelle.

Nous avons pu avoir accès à 5 de ces sites (Vaugirard, S^t Ouen, Ivry, Bercy et Grenelle), couvrant l'ensemble des combustibles disponibles. Les prélèvements ont été effectués par l'APPAVE, organisme agréé pour ce type de mesures.

Pour chaque série de prélèvement, il a été demandé à l'APPAVE de fournir 2 filtres quartz (servant à la détermination des $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$) et 1 filtre Téflon (servant à la mesure des rapports isotopiques du plomb et au rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$).

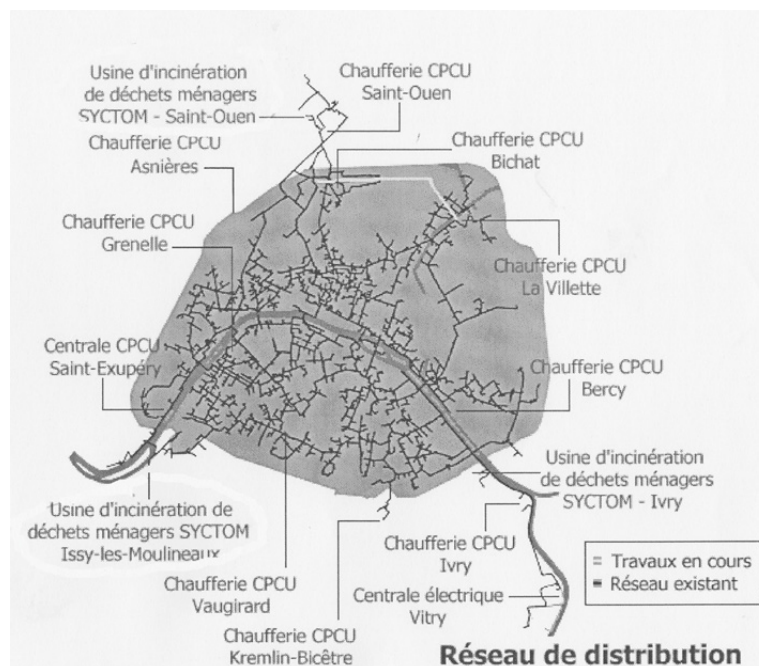


Figure 22. Réseau d'implantation de la CPCU à Paris et petite couronne.

Malheureusement, tous les filtres obtenus ne correspondant pas à nos réquisits (Tableau 6), seulement 12 ont pu être utilisés pour les différentes analyses prévues.

CPCU	Combustible	Filtres SiO ₂	Filtre Téflon
Vaugirard	FOD	✓	X
S ^t Ouen	Charbon	✓	✓
Ivry	FOD	✓	✓
Bercy	FOD	X	✓
Grenelle	FOD	✓	✓

Tableau 6. Synthèse des prélèvements effectués par l'APPAVE sur les sites de la CPCU.

3.1.2 SYCTOM

La société de consommation produit de plus en plus de déchets. Dans les années 80, devant la masse de déchets à traiter en région parisienne, des communes de l'agglomération parisienne ont décidé de s'organiser. Elles se sont regroupées dans un syndicat intercommunal. Le SYCTOM est né en 1984 à l'initiative de la Ville de Paris. De cette union est né le plus important syndicat européen en la matière. Le Syndicat couvre un périmètre comptant 90 communes (Figure 23) correspondant à 5,5 millions de Franciliens (plus de 9 % de la population française) qui produisent près de 3 millions de tonnes de déchets, soit environ 534 kg par an et par habitant en moyenne.

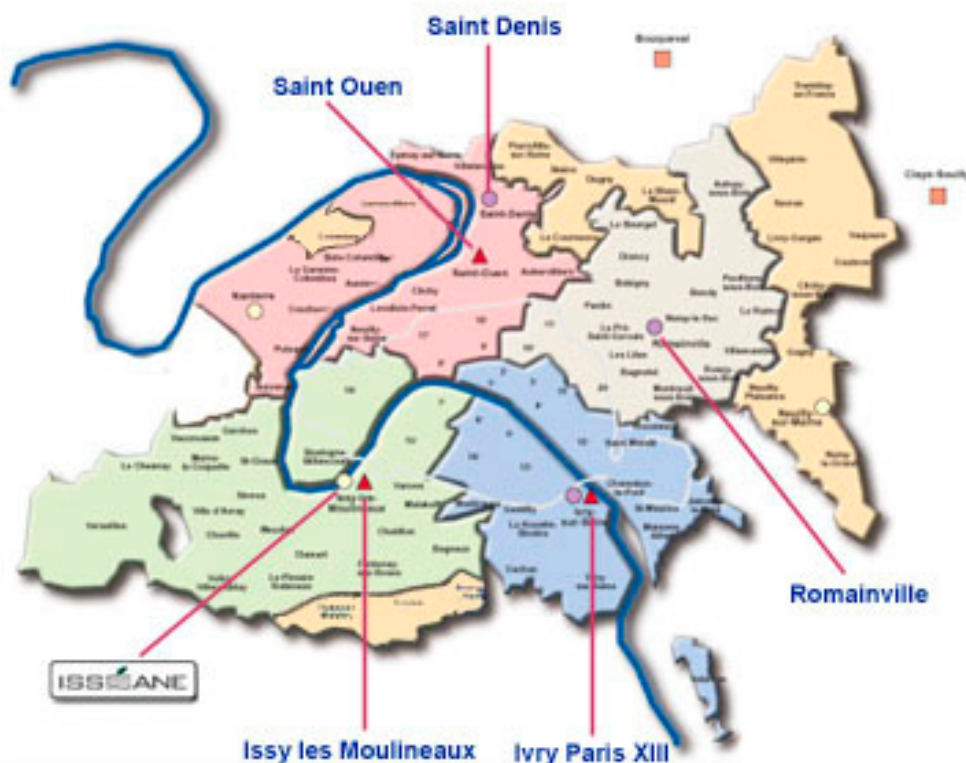


Figure 23. Implantation des sites SYCTOM en région parisienne.

Le SYCTOM traite l'ensemble des ordures ménagères, c'est-à-dire :

- Des déchets produits par l'activité domestique et quotidienne des ménages.
- Des déchets assimilés qui résultent des activités économiques : artisanat, commerce, bureaux, petites industries, tourisme.
- Les objets encombrants (mobilier, appareils ménagers...), sont traités par le SYCTOM via sa déchetterie spécialisée de Saint Denis et son centre de tri de Romainville.
- Quant aux déchets spéciaux (piles, huile de vidange...), ils sont envoyés vers d'autres filières.

La combustion d'ordures ménagères génère de nombreux polluants dont les poussières. Les différents sites sont équipés de dépoussiéreurs, mais rejettent néanmoins des quantités non négligeables de poussières dans l'atmosphère (Tableau 7).

Polluant	Arrêté ministériel 2002	Moyennes des mesures (2001) en mg.Nm ³		
		Issy-les-Moulineaux	Ivry	S ^t Ouen
Poussières	30	11.5	10.5	7
Acide chlorhydrique	50	9.75	4.5	8.5
Acide fluorydrique	2	0.1	0.1	0.12
Dioxyde de soufre	300	37.2	61	89
Métaux lourds				
Pb+Cr+Cu+Mg	5	0.75	0.4	0.21
Ni+As	1	0.04	0.02	0.01
Cd+Hg	0.2	0.04	0.03	0.03
Dioxines	10	1.54	1.85	1.23

Tableau 7. Valeurs moyennes en 2001 des rejets de polluants par le SYCTOM.

Des prélèvements de poussières, en aval des électrofiltres ont été effectués sur les sites de S^t Ouen, Ivry et Issy-les-Moulineaux.

3.1.3 Compagnie parisienne de chauffage anonyme

Une compagnie de chauffage parisienne, concurrente de la CPCU, sous couvert d'anonymat, a accepté de nous fournir des échantillons supplémentaires provenant de ses installations. Nous avons été en mesure d'obtenir 6 prélèvements supplémentaires correspondant à 5 chauffages fonctionnant au gaz naturel, et 1 fonctionnant au fuel domestique (FOD).

3.2 LES PRELEVEMENTS ATMOSPHERIQUES

Les prélèvements de particules atmosphériques ont été effectués en collaboration avec le Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris (LHVP), grâce à leur station de prélèvements située sur le toit de leur site (14 m au dessus du niveau du sol ; Figure 24).

Les prélèvements ont été effectués pendant une durée de 48 heures, à un débit, maintenu constant, de $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, afin d'obtenir une masse de particules avoisinant le milligramme.

3 têtes de prélèvement de type PARTISOL ont été utilisées en parallèle, nous permettant d'obtenir pour chaque prélèvements 3 filtres distincts : 1 pour l'analyse du carbone, 1 pour celle de l'azote et 1 dernier où sont effectuées les analyses du plomb et du strontium.

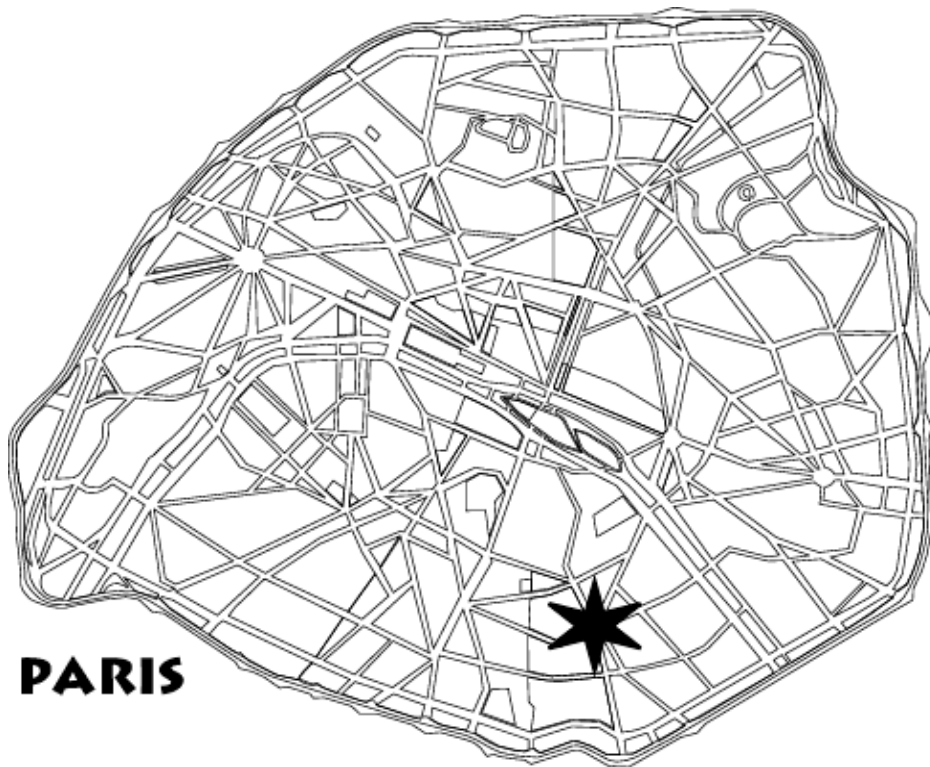


Figure 24. Localisation des échantillons d'air ambiant.

Pour le carbone et l'azote, les prélèvements de particules sont effectués sur des filtres en fibres de quartz ($\varnothing=47 \text{ mm}$ et porosité de $0,7 \mu\text{m}$). Tous les filtres sont préalablement nettoyés dans un four à moufles à 950°C pendant une heure, afin d'oxyder toute la matière organique présente, et stockés dans des boîtes individuelles à l'abri des poussières ambiantes.

Pour le plomb et le strontium, les prélèvements de particules sont effectués sur des filtres Téflon ($\varnothing=47 \text{ mm}$ et porosité de $0,45 \mu\text{m}$). Tous les filtres sont préalablement nettoyés par attaque acide légère afin de se débarrasser de toutes trace de matière organique.

Des blancs ont été réalisés, après traitement, sur des filtres vierges, qui confirment des valeurs de blancs nettement inférieures à celles des concentrations généralement mesurées dans les échantillons (Tableau 8).

Élément analysé	C (μmol)	N ₂ (nmol)	Pb (ng)	Sr (ng)
Valeurs du blanc	0.9 ± 0.5	12 ± 9	23.6	19.5

Tableau 8. Valeurs de blancs mesurés sur filtres vierges.

Les prélèvements ont été effectués lors de 2 campagnes correspondant respectivement à la période d'hiver (du 12 février au 13 avril 2003) et à la période estivale (du 15 juin au 14 août 2003). Au total 105 filtres ont été obtenus.

4 Résultats

4.1 LES SOURCES FIXES DE POLLUTION

4.1.1 Caractérisation chimique des émissions

Les caractéristiques chimiques des rejets de sources fixes, obtenues par combustion complète et extraction sous vide pour le carbone et l'azote, et par analyse ICP-MS-AES pour le plomb et le strontium, sont reportées au Tableau 9.

Les concentrations en carbone varient fortement de <1 à 75 %. Ces fortes variations semblent être liées à l'état physique du combustible, pour ce qui est des combustibles fossiles. Les combustibles gazeux forment les particules contenant le moins de carbone, tandis que les chaufferies charbon ont le rendement de combustion le plus faible, avec des concentrations en carbone dans les particules très élevées. La position du combustible liquide (i.e. FOD) est intermédiaire.

La combustion d'ordures ménagères, quant à elle, génère des particules contenant des faibles quantités de carbone. Les valeurs sont homogènes entre les 3 sites, comprises entre 1.3 et 3.0 % de C. Lors de la campagne d'été de prélèvement, l'APPAVE nous ayant fourni exclusivement des filtres quartz, il n'a été possible que de déterminer les concentrations en carbone et azote des échantillons (les blancs en Pb et Sr de ce type de filtre étant trop élevés par rapport aux quantités de matière échantillonnées).

	Type	[C] % massique	[N] ppm massique	[Pb] ppm massique	[Sr] ppm massique
<i>CPCU</i>					
Vaugirard (hiver)	FOD	47.1	14600	-	71
Vaugirard (été)	FOD	30.6	3009	-	-
Vaugirard (été)	FOD	19.9	26704	-	-
S ^t Ouen (hiver)	Charbon	75.0	3300	33	196
Ivry (hiver)	FOD	-	24500	-	850
Bercy (hiver)	FOD	-	-	60	-
Grenelle (hiver)	FOD	23.2	6500	326	381
Grenelle (été)	FOD	15.8	3598	-	-
Grenelle (été)	FOD	-	6686	-	-
Grenelle (été)	FOD	3.2	-	-	-
<i>SYCTOM</i>					
Ivry (hiver)		3.0	120	2700	485
S ^t Ouen (hiver)		1.3	40	5000	389
Issy (hiver)		2.9	30	3400	430
<i>Compagnie parisienne de chauffage anonyme</i>					
GN1 (hiver)	Gaz Nat.	0.3	390	46	4.1
GN2 (hiver)	Gaz Nat.	0.4	2000	35	4.0
GN3 (hiver)	Gaz Nat.	0.6	230	37	0.7
GN4 (hiver)	Gaz Nat.	5.7	1100	29	6.3
GN5 (hiver)	Gaz Nat.	6.3	1300	54	14.4
FOD (hiver)	FOD	24.6	12800	522	139

Tableau 9. Concentrations en carbone, azote, plomb et strontium des rejets de sources fixes à Paris.

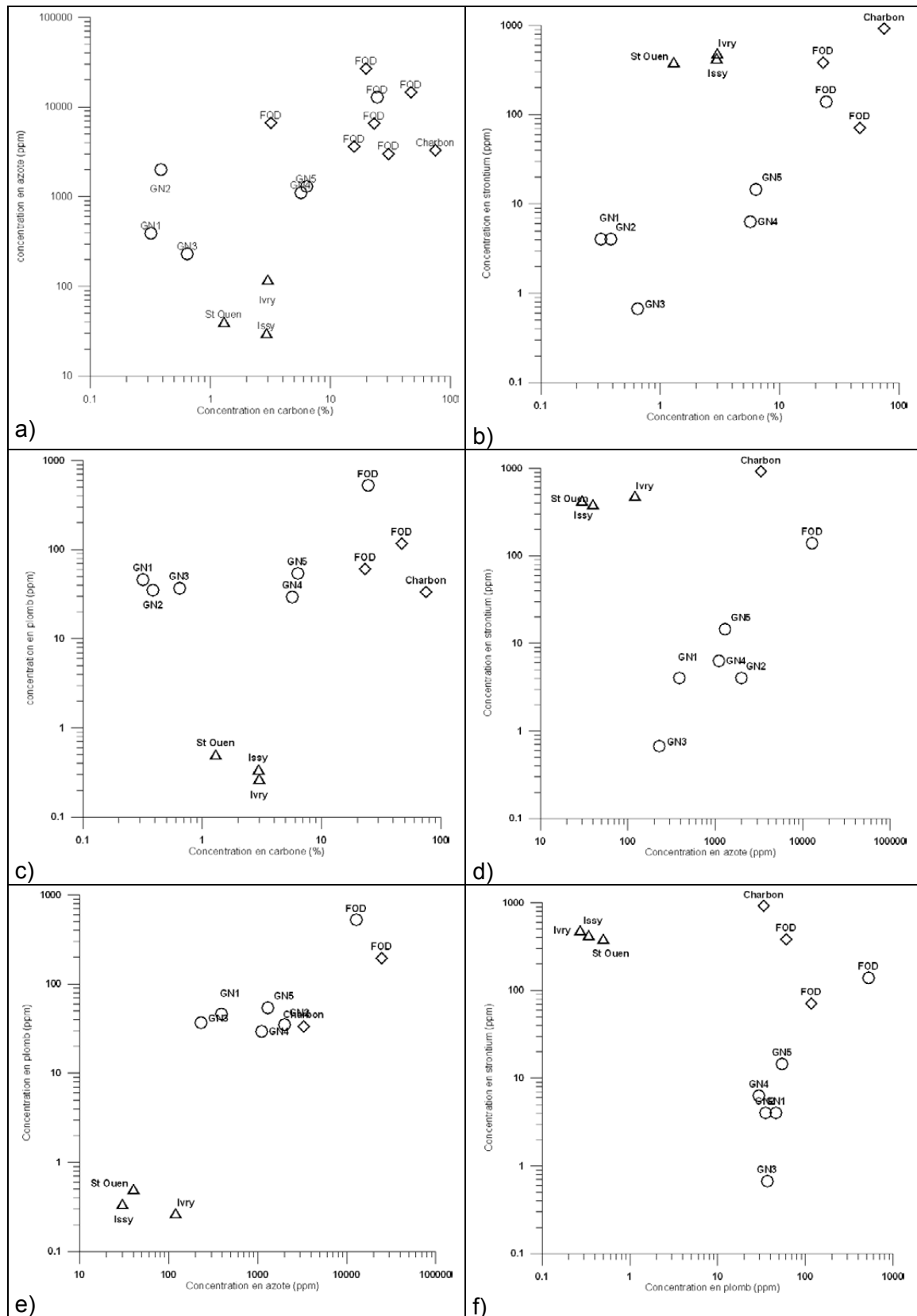


Figure 25. Relations entre les divers composés chimiques dans les émissions des sources fixes.

Les concentrations en azote varient fortement de 30 à 24500 ppm. Les émissions du SYCTOM sont les moins riches en azote, les chaufferies contenant dans la plupart des cas au moins 10 fois plus d'azote.

Les concentrations en plomb mesurées sont, elles aussi, assez variables, de 29 à 5000 ppm. Les plus fortes concentrations en plomb sont observées dans les particules provenant de l'incinération d'ordures ménagères, avec des ordres de grandeur attendus pour ce type de particules (Piantone *et al.*, 2003).

Pour les chaufferies au fuel domestique, les concentrations en plomb sont plus faibles, mais nettement plus hétérogènes, variant approximativement d'un facteur 10, entre 60 et 522 ppm. De manière plus surprenante, les concentrations en plomb mesurées dans les rejets de chaufferies au gaz naturel sont non nulles, s'étalonnant de 29 à 54 ppm.

Les concentrations en strontium varient de <1 à 850 ppm. Les concentrations les plus faibles sont mesurées dans les rejets de chaufferies au gaz naturel, étonnamment encore une fois non nulles. Pour les autres types de sources fixes, il n'existe pas vraiment de discrimination nette à partir des données de concentrations en strontium.

Les résultats de la Figure 25 montrent que, quelle que soit l'association binaire d'éléments chimiques considérée, la discrimination entre les différents types de sources fixes est aisée. Les incinérateurs d'ordures ménagères se dissocient nettement des autres sources dans l'ensemble des cas considérés. Une séparation nette apparaît aussi entre les différents types de chaufferie (charbon, fuel domestique et gaz naturel). Il est même possible d'évoquer généralement 2 groupes distincts parmi les chaufferies utilisant du gaz naturel.

Cette discrimination chimique entre les rejets des différentes sources fixes devrait nous permettre d'apporter, par la suite, des premières contraintes quant à l'origine des particules prélevées dans l'air ambiant.

4.1.2 Composition isotopique en carbone : $\delta^{13}\text{C}$

Le Tableau 10 rapporte les $\delta^{13}\text{C}$ mesurés dans les rejets particuliers des sources fixes à Paris. Les résultats montrent une large gamme de variations de -24.1 à -38.0 ‰.

Les $\delta^{13}\text{C}$ issus de l'incinération des ordures ménagères se discriminent nettement des autres types de sources par des compositions isotopiques significativement plus basses (-33.2±3.7 ‰). Le $\delta^{13}\text{C}$ le plus élevé (-24.1 ‰) est celui mesuré sur les rejets de la chaufferie charbon de S^t Ouen. Les valeurs moyennes des chaufferies au gaz naturel (-26.0±0.5 ‰) et celles au fuel domestique (-27.9.0±1.9 ‰) sont intermédiaires, et surtout similaires (bien que l'on observe tout de même une plus grande dispersion sur les valeurs issues du FOD).

Cette relative homogénéité entre les mesures effectuées en été et en hiver montre bien que les isotopes stables du carbone sont un bon traceur de ces différents types d'émission, et de plus que soit les combustibles ont une origine identique au cours du temps, soit que les phénomènes de combustion tendent à tamponner les $\delta^{13}\text{C}$ vers des valeurs homogènes suivant le type de combustible (ce point est discuté au paragraphe suivant).

Combustible		$\delta^{13}\text{C}$ ‰ vs PDB
<i>CPCU</i>		
Vaugirard (hiver)	FOD	-26.2
Vaugirard (été)	FOD	-28.5
Vaugirard (été)	FOD	-30.5
S ^t Ouen (hiver)	Charbon	-24.1
Ivry (hiver)	FOD	-26.8
Bercy (hiver)	FOD	-
Grenelle (hiver)	FOD	-26.9
Grenelle (été)	FOD	-30.1
Grenelle (été)	FOD	-24.8
Grenelle (été)	FOD	-29.5
<i>SYCTOM</i>		
Ivry (hiver)		-28.9
S ^t Ouen (hiver)		-32.6
Issy (hiver)		-38.0
<i>Compagnie parisienne de chauffage anonyme</i>		
GN1 (hiver)	Gaz Nat.	-26.4
GN2 (hiver)	Gaz Nat.	-25.8
GN3 (hiver)	Gaz Nat.	-25.1
GN4 (hiver)	Gaz Nat.	-26.1
GN5 (hiver)	Gaz Nat.	-26.5
FOD (hiver)	FOD	-25.1

Tableau 10. $\delta^{13}\text{C}$ des émissions de sources fixes à Paris.

Si maintenant nous nous intéressons aux variations conjointes des concentrations en carbone et des $\delta^{13}\text{C}$ (Figure 26), une discrimination entre les différents types de sources fixes apparaît :

- Chaufferies au charbon : $\delta^{13}\text{C}$ les plus élevés et large gamme de concentrations en carbone.
- Incinérateurs urbains : faibles concentrations en carbone et surtout $\delta^{13}\text{C}$ très bas par rapport aux autres types de sources.
- Chaufferies au fuel domestique : concentrations en carbone inférieures à 30 % et $\delta^{13}\text{C}$ intermédiaires entre ceux des 2 autres sources précédemment citées.
- Chaufferies au gaz naturel : Concentrations en carbone relativement faibles et $\delta^{13}\text{C}$ dans la gamme haute de ceux mesurés sur le fuel domestique.

Les résultats montrent donc une bonne discrimination entre les différents types de sources, exceptées les chaufferies au gaz naturel et celles au fuel domestique qui présentent des caractéristiques semblables. Pour ce dernier cas, étant donné que les flux de particules émises par ces types de sources sont très inférieurs dans le cas du gaz naturel (i.e. meilleure combustion), l'impact de ces chaufferies apparaît potentiellement inférieur à celui des chaufferies au fuel domestique.

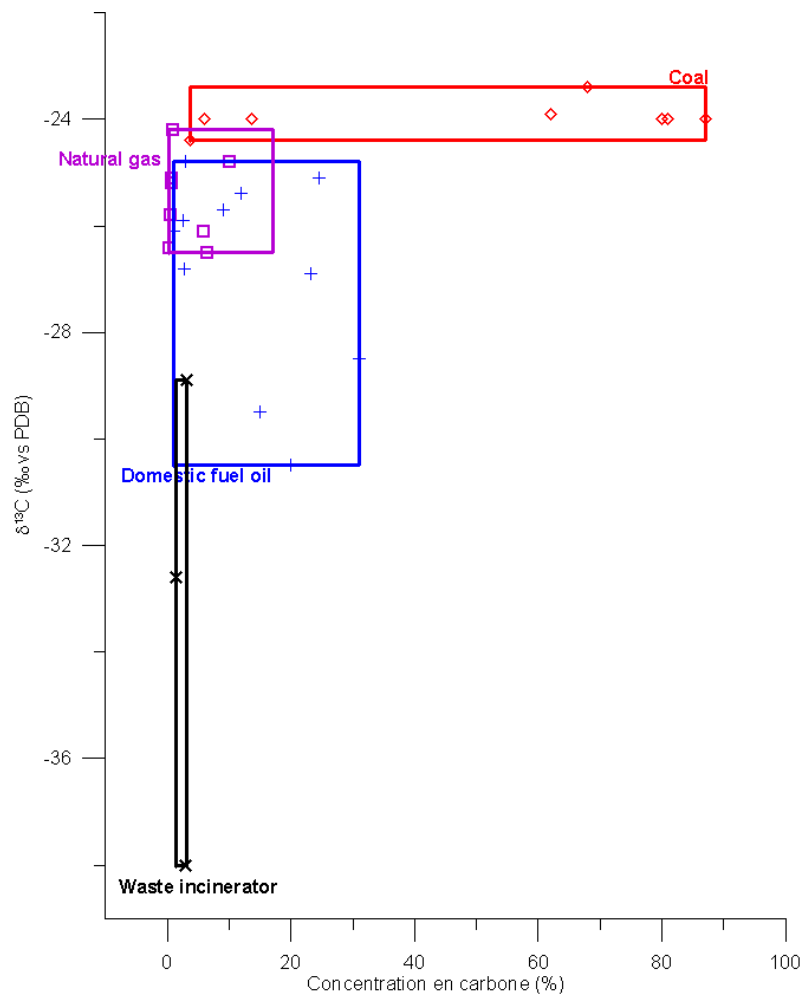


Figure 26. Variations des concentrations en carbone et $\delta^{13}\text{C}$ dans les émissions de sources fixes.

Cette figure a été incrémentée à l'aide des données de Widory (1999).

4.1.3 Fractionnement isotopique induit par les phénomènes de combustion

Par définition, les phénomènes de combustion n'ont pas une énergie suffisante pour fractionner les isotopes du plomb et du strontium. Par conséquent les rapports isotopiques de ces éléments sont identiques entre les combustibles et leurs produits de combustion.

Nous nous sommes donc intéressés à l'influence que pouvait avoir la combustion sur les isotopes du carbone. Parallèlement aux mesures sur les particules, des mesures de $\delta^{13}\text{C}$ ont été faites sur les combustibles sources correspondants. 3 scénarios sont alors possibles :

1. La combustion ne fractionne pas les isotopes stables du carbone : les isotopes ^{12}C et ^{13}C se partagent de manière équivalente entre les différents produits de combustion. Les particules auront donc des $\delta^{13}\text{C}$ identiques à ceux du combustible.

2. La combustion fractionne positivement les particules formées : le ^{13}C part préférentiellement dans les particules, elles sont donc enrichies en cet isotope. Les $\delta^{13}\text{C}$ des particules formées sont donc supérieurs à ceux des combustibles de départ. Par bilan isotopique, les autres produits de combustion (i.e. les gaz) sont appauvris en ^{13}C .
3. La combustion fractionne négativement les particules formées : le ^{12}C part préférentiellement dans les particules, elles sont donc enrichies en cet isotope. Les $\delta^{13}\text{C}$ des particules formées sont donc inférieures à ceux des combustibles de départ. Par bilan isotopique, les autres produits de combustion (i.e. les gaz) sont enrichis en ^{13}C .

Les résultats (Figure 27) semblent montrer que les isotopes stables du carbone subissent majoritairement un fractionnement positif lors de la combustion, l'intensité de ce dernier semblant dépendre du type de combustible utilisé.

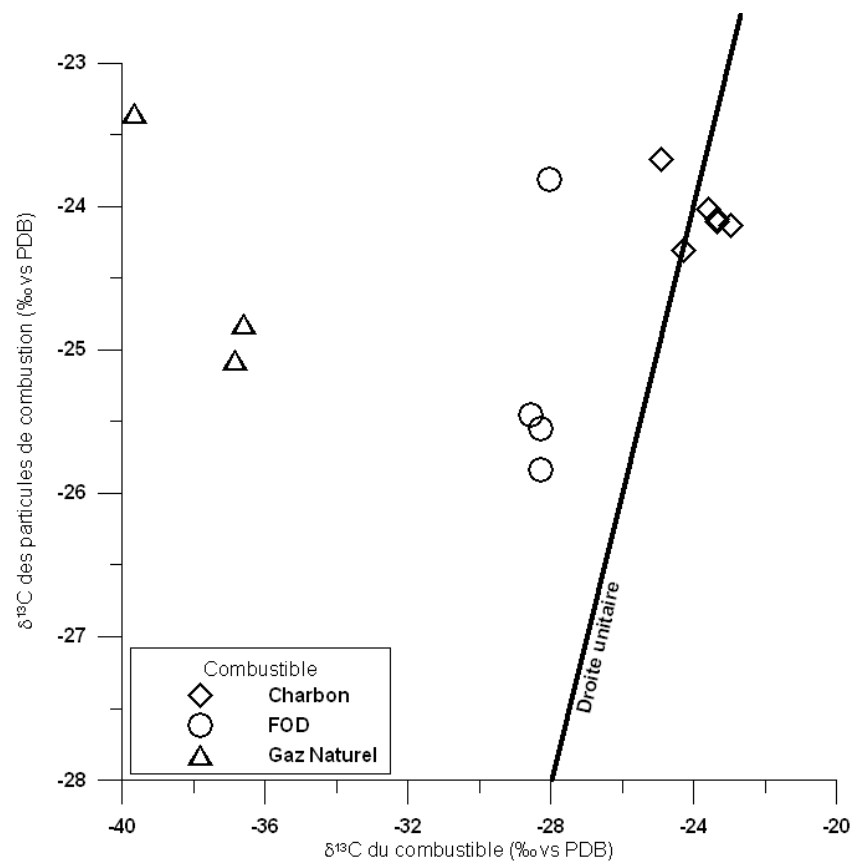


Figure 27. Relations entre les compositions isotopiques en carbone des combustibles et de leurs poussières de combustion.

Dans le cas du gaz naturel, ce fractionnement (noté Δ) est très fort, avec des valeurs proches de +20 ‰. Les particules issues de la combustion du fuel domestique subissent elles aussi un fractionnement isotopique positif, mais avec des valeurs de Δ légèrement plus faibles (inférieures à +10 ‰). A l'opposé, les particules issues de la combustion du charbon se placent de manière très proche de la droite unitaire dans le diagramme. Suivant les échantillons, elles subissent, apparemment, soit pas de fractionnement, soit un très léger fractionnement (aussi bien positif que négatif).

Néanmoins, dans la mesure des barres d'erreurs analytiques, il n'est pas possible de déterminer précisément, pour ces derniers échantillons, le type de fractionnement subi.

4.1.4 Rapports isotopiques du plomb : ^{208}Pb , ^{207}Pb , ^{206}Pb , ^{204}Pb

Les rapports isotopiques du plomb dans les rejets particuliers des sources fixes à Paris sont reportés dans le Tableau 11. Lorsque les concentrations obtenues dans la phase extraite par attaque acide HF le permettent, les rapports isotopiques du plomb correspondants ont été mesurés.

Les rapports mesurés lors de l'extraction HBr et ceux correspondants à l'extraction HF sont reproductibles. Sur l'ensemble des données issues de la CPCU, il n'existe pas de différence isotopique entre le plomb adsorbé sur les particules et le plomb intrinsèque des différents types de chaufferie.

L'étude des variations des rapports isotopiques entre eux (Figure 28) montre qu'il est très difficile de discriminer les différents types de sources fixes entre eux, les valeurs ayant tendance à se recouvrir. Il est toutefois notable que si pour la plupart des sources fixes les rapports isotopiques du plomb présentent de larges gammes de valeurs, la combustion des ordures ménagères génère des particules ayant des rapports isotopiques du plomb identiques (dans les barres d'erreur analytiques). Cette identité des rapports isotopiques tend en faveur d'une source unique de plomb dans les ordures ménagères.

Malheureusement, lors de la seconde campagne de prélèvement, les filtres fournis par l'APPAVE étaient tous en fibres de quartz et n'ont donc pu être analysés pour les isotopes du plomb ainsi que ceux du strontium (pour ce type de filtre, les niveaux de blanc peuvent atteindre 50 % de la quantité de plomb ou strontium extraite).

Source	206/204	207/204	208/204	207/206	208/206	206/204	207/204	208/204	207/206	208/206
	Attaque acide HBr					Attaque acide HF				
Vaugirard	18.58	15.62	38.49	0.84	CPCU 2.07	-	-	-	-	-
S ^t Ouen	18.40	15.66	38.37	0.85	2.08	18.82	15.69	38.76	0.83	2.06
Ivry	18.47	15.61	38.34	0.84	2.08	18.40	15.71	38.41	0.85	2.09
Bercy	18.18	15.61	38.08	0.86	2.09	18.08	15.63	38.03	0.86	2.10
Grenelle	17.86	15.59	37.73	0.87	2.11	17.95	15.64	37.88	0.87	2.11
					SYCTOM					
Ivry	18.01	15.60	37.93	0.87	2.11					
S ^t Ouen	18.02	15.61	37.97	0.87	2.11					
Issy	18.02	15.60	37.96	0.87	2.11					
			Compagnie parisienne de chauffage anonyme							
GN1	18.41	15.65	38.46	0.85	2.09					
GN2	17.69	15.59	37.59	0.88	2.12					
GN3	17.85	15.63	37.77	0.87	2.11					
GN4	18.95	15.71	38.39	0.83	2.02					
GN5	18.64	15.67	38.11	0.84	2.04					
FOD	17.20	15.55	37.07	0.90	2.15					

Tableau 11. Rapports isotopiques du plomb dans les émissions de sources fixes à Paris (hiver).

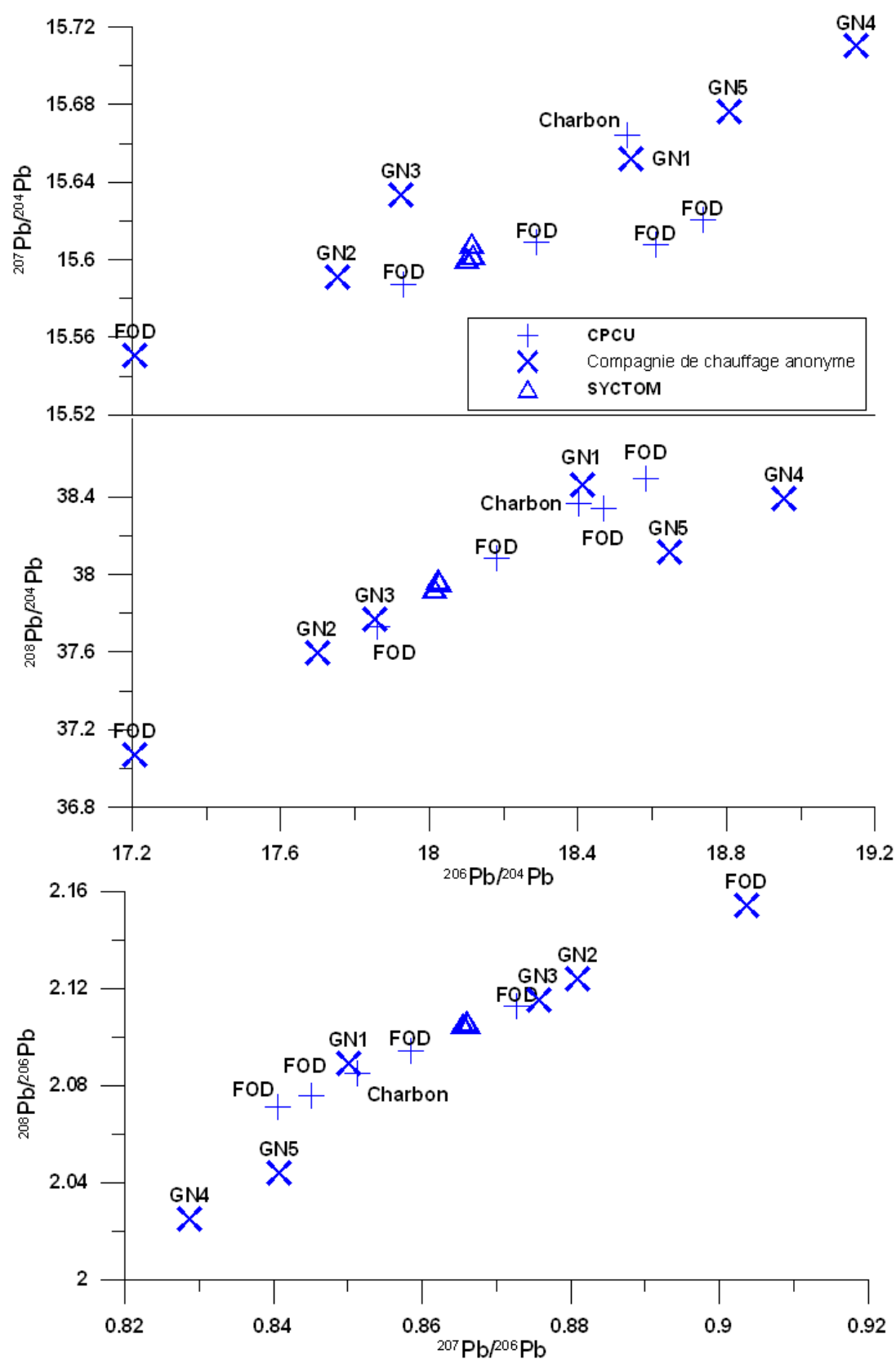


Figure 28. Variations des rapports isotopiques en plomb dans les émissions des sources fixes.

4.1.5 Compositions isotopiques en azote : $\delta^{15}\text{N}$

Les premiers résultats de mesures de $\delta^{15}\text{N}$ sur les particules rejetées par les sources fixes sont reportés au Tableau 12.

	Combustible	$\delta^{15}\text{N}_{\text{total}}$ ‰ vs atmosphère
<i>CPCU</i>		
Vaugirard (hiver)	FOD	-19.4
Vaugirard (été)	FOD	-0.6
Vaugirard (été)	FOD	-4.8
S ^t Ouen (hiver)	Charbon	-5.3
Ivry (hiver)	FOD	-11.5
Bercy (hiver)	FOD	-
Grenelle (hiver)	FOD	-11.6
Grenelle (été)	FOD	-18.7
Grenelle (été)	FOD	1.5
<i>SYCTOM</i>		
Ivry (hiver)		5.5
S ^t Ouen (hiver)		6.6
Issy (hiver)		8.0
<i>Compagnie parisienne de chauffage anonyme</i>		
GN1 (hiver)	Gaz Nat.	15.4
GN2 (hiver)	Gaz Nat.	12.6
GN3 (hiver)	Gaz Nat.	2.9
GN4 (hiver)	Gaz Nat.	4.5
GN5 (hiver)	Gaz Nat.	3.0
FOD (hiver)	FOD	2.9

Tableau 12. $\delta^{15}\text{N}$ des émissions de sources fixes à Paris.

Les résultats montrent une très large gamme de variations depuis des valeurs très négatives (jusqu'à -19.4 ‰) jusqu'à des valeurs très positives (15.4 ‰ pour la plus élevée).

Les $\delta^{15}\text{N}$ des émissions du SYCTOM sont assez homogènes avec une valeur moyenne de 6.7 ± 1.3 ‰. Les $\delta^{15}\text{N}$ des chaufferies CPCU sont quant à eux majoritairement négatifs (un seul échantillon présente un $\delta^{15}\text{N}$ positif, 1.5 ‰, mais tout de même proche de 0 ‰), alors que les prélèvements issus de la compagnie de chauffage anonyme sont tous positifs. Cette différence ne semble pas être imputable au type de combustible utilisé dans la mesure où les prélèvements issus de chaufferies fonctionnant au fuel domestique donnent des $\delta^{15}\text{N}$ aussi bien positifs que négatifs. La raison de cette différence est sûrement à rechercher dans les conditions de combustion.

Néanmoins, l'étude conjointe des concentrations en azote et des $\delta^{15}\text{N}$ (Figure 29) qu'il est tout à fait possible de discriminer les différents types de combustible.

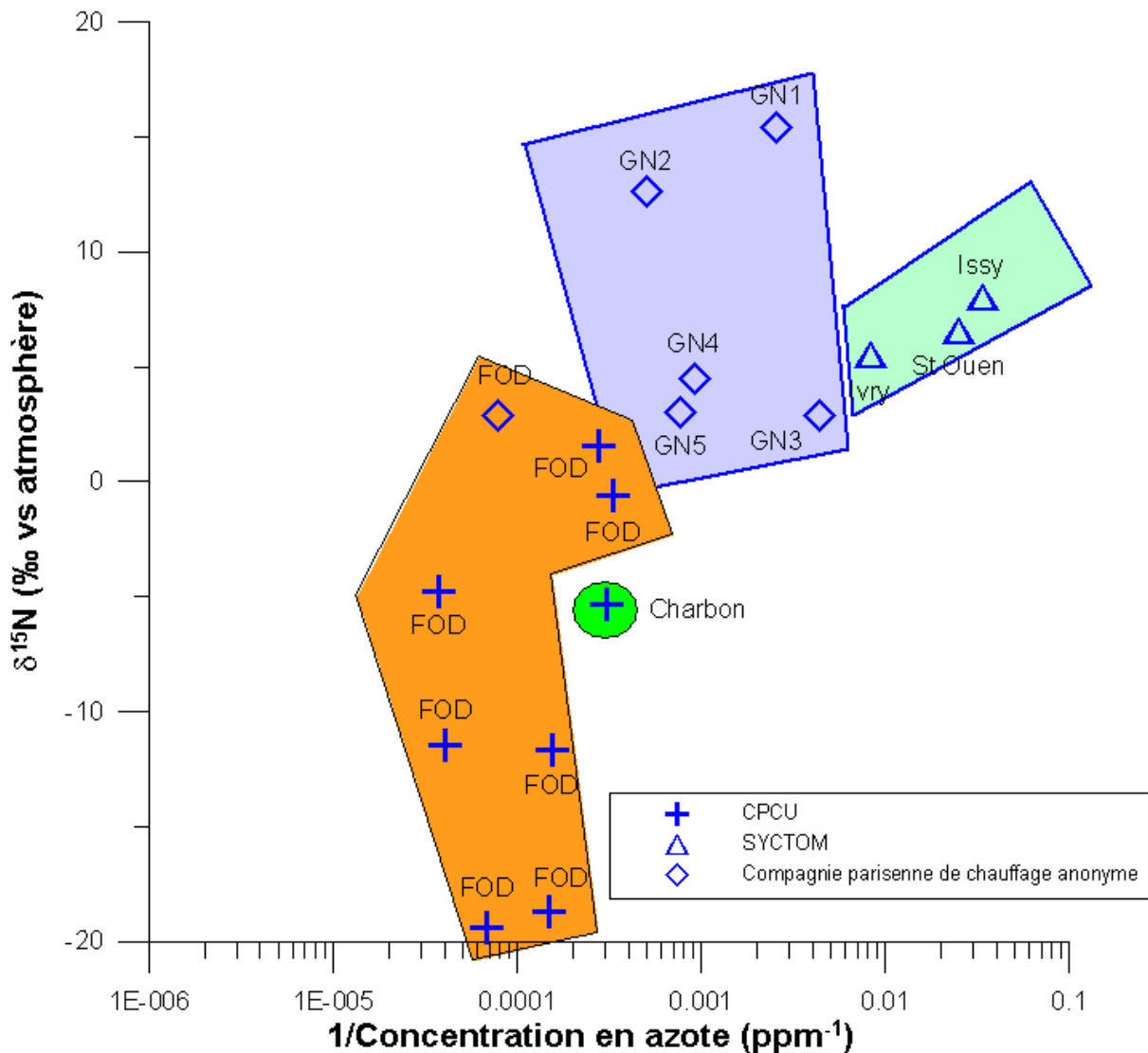


Figure 29. Variations des concentrations en azote et des $\delta^{15}\text{N}$ dans les rejets particuliers des sources fixes à Paris.

La discrimination des différents types d'émetteur se fait aussi bien au niveau des concentrations que des compositions isotopiques de l'azote. Les gaz naturel et les incinérateurs urbains ont des $\delta^{15}\text{N}$ strictement positifs, alors que le FOD présentent une gamme de compositions isotopiques plus larges, couvrant à la fois des valeurs positives et négatives. L'unique échantillon de charbon montre un $\delta^{15}\text{N}$ négatif. Les variations des concentrations en azote mesurées sont importantes, d'un facteur 1000, et sont probablement liées aux conditions de combustion différentes.

4.1.6 Rapports isotopiques du strontium : $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Le Tableau 13 rapporte les valeurs des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesurés dans les rejets particuliers des sources fixes (attaque acide HBr). Quand les concentrations le permettent, le rapport isotopique est aussi mesuré dans la fraction obtenue par attaque acide HF.

Sur les quelques échantillons issus de la CPCU où cela a été possible, les rapports isotopiques montrent qu'il existe une légère différence entre les 2 fractions. La fraction obtenue par attaque acide totale est toujours légèrement plus radiogénique (i.e. son rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ est plus élevé) que la fraction extraite par HBr.

Pour les mêmes raisons évoquées dans le cas des isotopes du plomb, il n'a pas été possible d'obtenir de données lors de la seconde campagne de prélèvement.

Combustible		$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ HBr	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ HF
<i>CPCU</i>			
Vaugirard (hiver)	FOD	0.7111108	
S ^t Ouen (hiver)	Charbon	0.733548	0.734413
Ivry (hiver)	FOD	0.709043	0.710420
Bercy (hiver)	FOD	0.709745	0.710759
Grenelle (hiver)	FOD	0.708633	0.709053
<i>SYCTOM</i>			
Ivry (hiver)		0.710021	
S ^t Ouen (hiver)		0.709810	
Issy (hiver)		0.709774	
<i>Compagnie parisienne de chauffage anonyme</i>			
GN1 (hiver)	Gaz Nat.	0.710520	
GN2 (hiver)	Gaz Nat.	0.708575	
GN3 (hiver)	Gaz Nat.	0.711795	
GN4 (hiver)	Gaz Nat.	0.708265	
GN5 (hiver)	Gaz Nat.	0.708302	
FOD (hiver)	FOD	0.708897	

Tableau 13. Rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des émissions de sources fixes à Paris.

L'étude des variations couplées des concentrations en strontium et de leurs rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Figure 30) montre qu'il est possible d'établir différentes tendances entre les divers types de sources de pollution.

La combustion du charbon génère les rapports isotopiques les plus radiogéniques, et ce de manière significative (différence de rapports isotopiques supérieure à 0.02 par rapport aux autres sources). Parmi les autres sources fixes, il est possible d'opérer une discrimination. Les rejets des incinérateurs urbains sont les plus reproductibles, aussi bien en termes de concentrations que de rapport isotopique, et forment un groupe bien défini. Il en est de même pour les chaufferies au fuel domestique, où il est notable que les échantillons provenant de 2 compagnies différentes présentent des caractéristiques similaires.

Les rejets des chaufferies au gaz naturel sont discriminés par rapport aux autres sources, mais semblent se scinder en 2 groupes distincts, pour lesquels la différence se fait préférentiellement sur la base des rapports isotopiques.

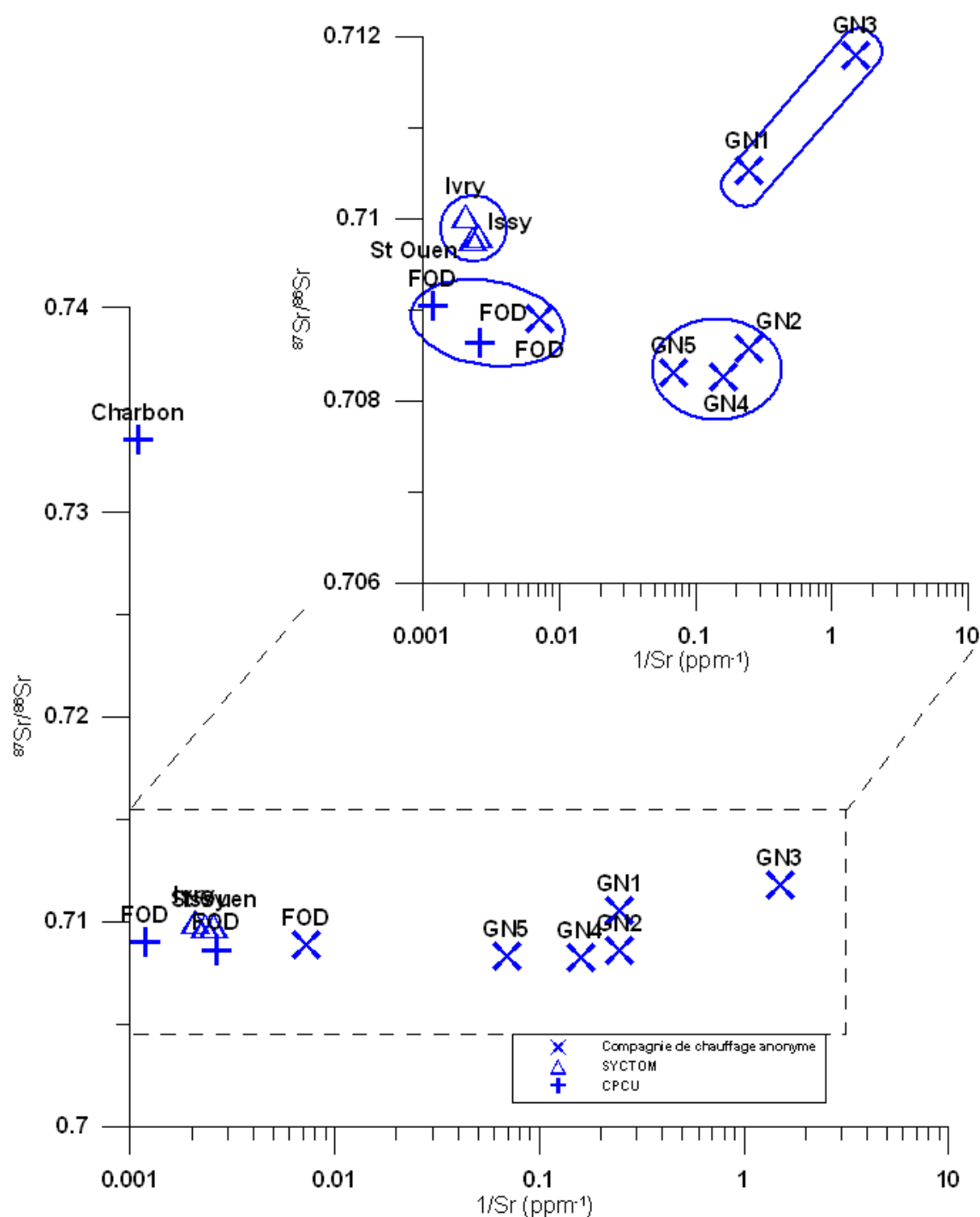


Figure 30. Variations des concentrations en strontium et des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans les rejets particulaires des sources fixes à Paris.

4.2 SYNTHÈSE SUR LA CARACTÉRISATION MULTI-ISOTOPIQUE DES REJETS PARTICULAIRES DE SOURCES FIXES À PARIS

Les résultats des différentes caractérisations chimiques et isotopiques des rejets de poussières des sources fixes à Paris permettent de mettre en avant plusieurs points :

1. La simple caractérisation chimique (carbone, azote, strontium et plomb) permet de séparer de manière distincte les différents types de sources. Les incinérateurs urbains présentent des signatures toujours fortement distinctes des autres sources, et une bonne cohérence quelle que soit l'usine de traitement considérée. La présence de plomb et de strontium dans les résidus de combustion des chaufferies au gaz naturel permet de même une bonne discrimination.
2. Le carbone, l'azote et le strontium sont, parmi les systématiques isotopiques considérées, les plus discriminantes. Elles permettent une discrimination très nette entre les différentes sources de pollution (discrimination accentuée dans le cas du strontium).
3. Les isotopes du plomb montrent une forte homogénéité dans les cas des incinérateurs urbains. Néanmoins, la trop forte tendance des valeurs à se recouvrir ne permet une discrimination très claire de différents pôles.
4. Par définition les isotopes du plomb et du strontium ne fractionnent pas lors des phénomènes de combustion. À l'opposé, ceux du carbone sont affectés par ce processus. Les résultats montrent une tendance à un enrichissement en ^{13}C dans les particules formées par rapport au combustible de départ. L'intensité de ce fractionnement semble dépendre du combustible utilisé (et plus sûrement de la température de combustion correspondante) : maximal (proche de +20 ‰) pour le gaz naturel, plus faible (≈ 5 ‰) pour le fuel domestique et très faiblement positif voire nul pour le charbon. Pour l'azote, les conditions de combustion semblent avoir une forte influence sur les $\delta^{15}\text{N}$ mesurés, et notamment sur le signe de la valeur de composition isotopique.

4.3 LES PRELEVEMENTS ATMOSPHERIQUES

4.3.1 Concentration de PM10 dans l'air

Les mesures de concentrations de PM10 dans l'air de Paris, effectuées sur le site du LHVP sont reportées au Tableau 14.

Date (fin prél.)	[Conc.] ₁ μg.m ⁻³	[Conc.] ₂ μg.m ⁻³	[Conc.] ₃ μg.m ⁻³
Campagne d'hiver			
12/02	53.6	56.4	56.6
16/02	51.0	52.4	49.8
20/02	58.6	58.0	58.8
23/02	64.5	67.7	66.0
27/02	41.5	41.2	41.3
02/03	18.2	19.3	17.3
06/03	27.9	29.8	28.0
09/03	26.4	26.9	23.7
13/03	32.8	31.8	32.8
16/03	26.2	27.6	26.5
18/03	Blancs de mesure		
20/03	72.8	67.0	64.1
23/03	65.0	58.7	60.6
27/03	61.1	62.4	62.7
30/03	43.0	44.2	44.9
03/04	21.8	22.0	19.7
10/04	36.7	38.8	33.4
13/04	22.6	24.1	22.5
Campagne d'été			
15/06	27.1	25.5	23.8
19/06	17.1	14.5	12.8
22/06	25.4	23.8	19.1
26/06	31.7	32.9	28.7
29/06	23.7	18.4	16.9
03/07	15.7	15.0	10.9
06/07	18.4	18.9	15.3
10/07	29.7	28.9	22.9
13/07	25.0	23.1	18.4
17/07	15.7	13.5	13.1
20/07	20.9	18.5	12.8
23/07	20.5	17.7	15.4
27/07	8.0	22.5	18.0
31/07	16.9	15.5	12.8
03/08	24.5	26.6	23.1
07/08	50.0	52.5	23.2
14/08	44.8	43.3	72.1

[Conc.]_x : Concentration de PM10 dans l'air pour la tête de prélèvement « x ».

Tableau 14. Concentrations de PM10 dans l'air de Paris pour l'ensemble des têtes de prélèvement.

Les valeurs mesurées sur chacune des 3 têtes de prélèvement montées en parallèle montrent une bonne homogénéité (Figure 31), permettant ainsi la comparaison des différents résultats obtenus.

Campagne d'hiver

Les concentrations dans l'air varient de moins de 20 à plus de 70 $\mu\text{g.m}^{-3}$, pour une valeur moyenne de $41.5 \pm 17.4 \mu\text{g.m}^{-3}$. Les valeurs présentent donc une grande variabilité.

Les valeurs les plus élevées sont mesurées en mars et avril. Le maximum de concentration en février correspond à la période la plus froide des prélèvements (températures inférieures à 10°C) et lorsque les températures remontent début mars, les concentrations de PM10 dans l'air diminuent. Cette tendance penche en faveur d'une contribution des sources fixes de chauffage à ces périodes. Ceci est encore vérifié en avril où une baisse des températures semble engendrer une hausse des concentrations de PM10 dans l'air (et vice-versa).

Seule la période couvrant courant et fin mars semble ne pas suivre cette tendance. Les concentrations dans l'air de PM10 et la température semblent corrélées de manière positive. Ceci pourrait préjuger de contributions autres que celle des sources fixes, ou tout du moins autres que celles de chauffage.

Campagne d'été

Les concentrations dans l'air varient de 10 à environ 55 $\mu\text{g.m}^{-3}$, pour une valeur moyenne de $24.2 \pm 10.5 \mu\text{g.m}^{-3}$. Les concentrations dans l'air mesurées en été sont donc significativement plus faibles que celles mesurées en hiver, et surtout plus homogènes. Cette relative diminution de la concentration en PM10 de l'air tendrait en faveur d'une diminution de l'impact des sources fixes durant cette période. La relative constance des concentrations mesurées pourrait être corrélée avec le fait qu'en été l'impact des sources fixes est moindre (la source dominante devenant le trafic routier ?). Il est néanmoins notable que des concentrations supérieures à 50 $\mu\text{g.m}^{-3}$ peuvent être aussi mesurées en été.

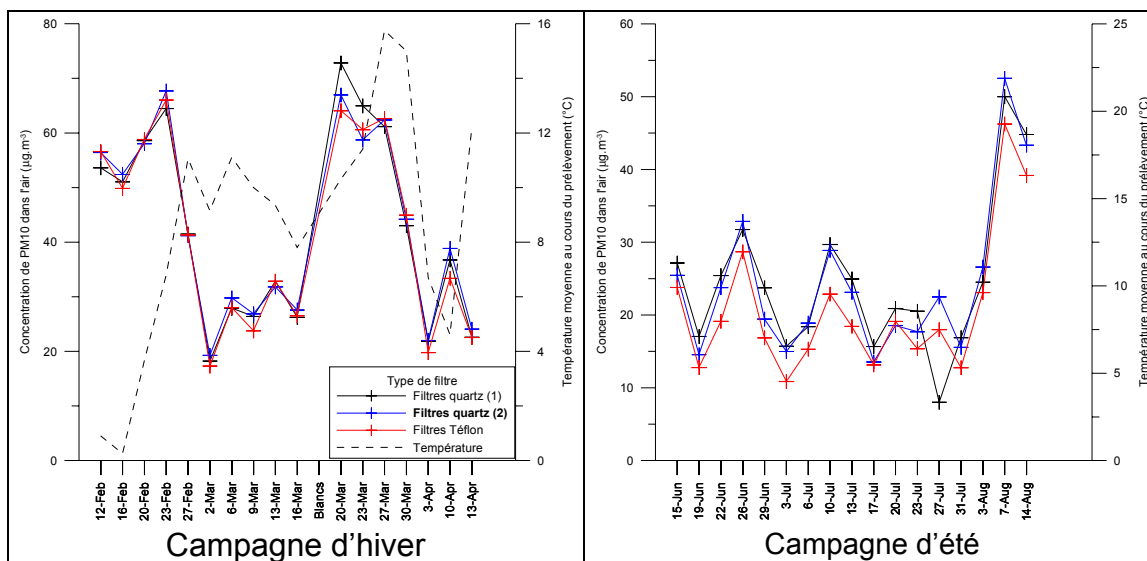


Figure 31. Évolution de la concentration dans l'air des PM10.

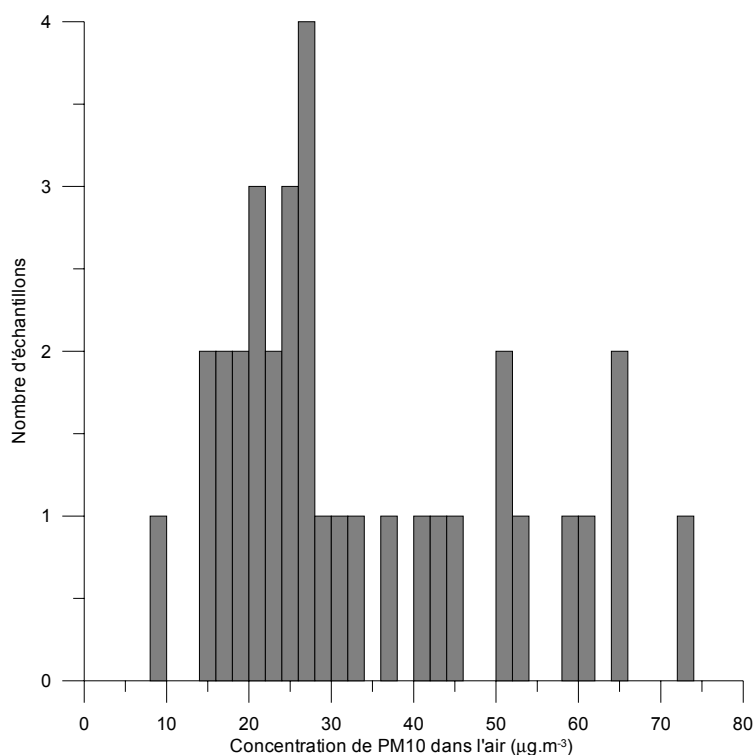
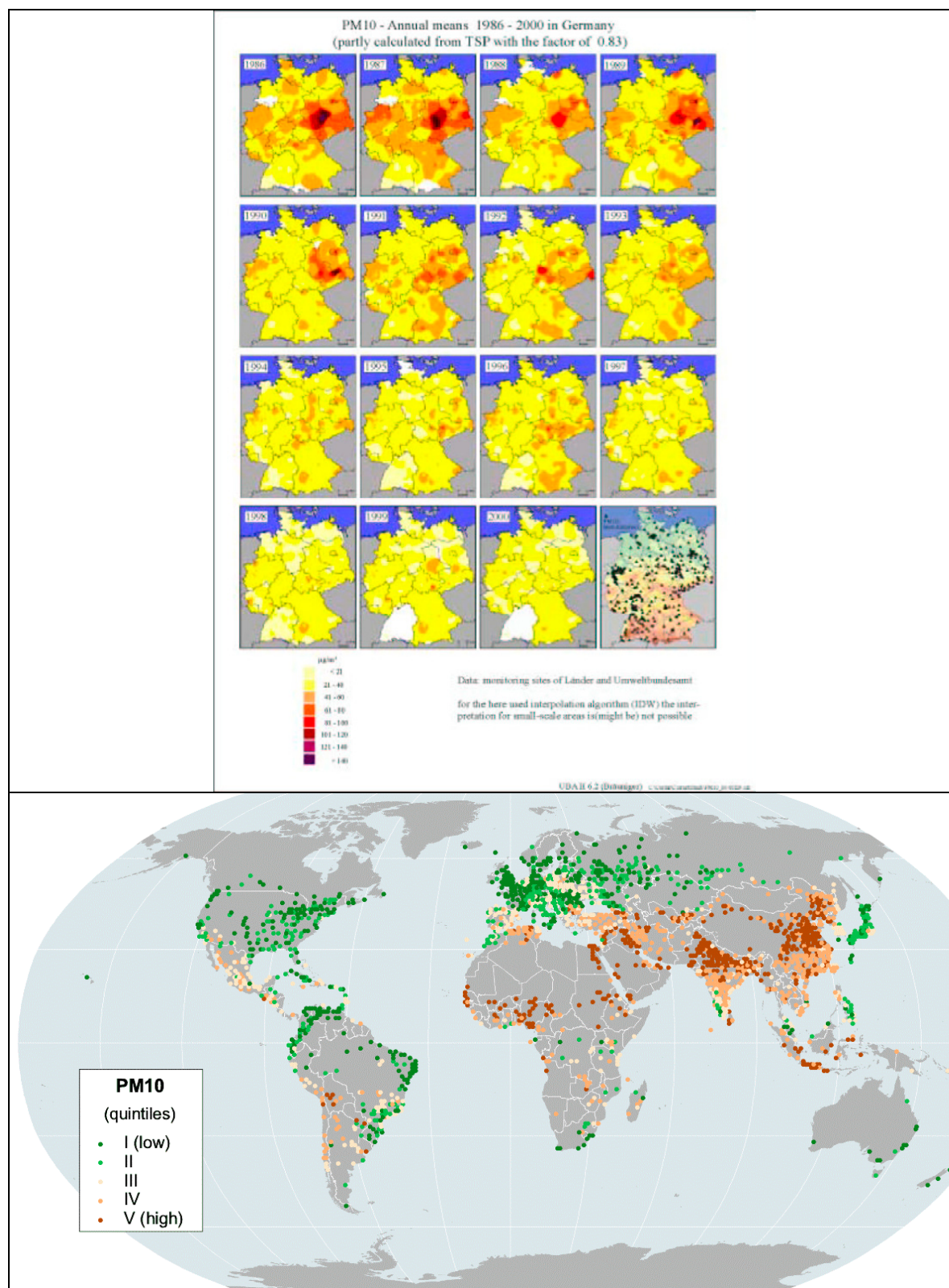


Figure 32. Distribution des concentrations de PM10 mesurées dans l'air de Paris.

La Figure 32 montre l'histogramme des concentrations en PM10 mesurées lors des deux campagnes. La moyenne se situe à $33.5 \pm 16.8 \mu\text{g.m}^{-3}$. Il semble tout de même exister un pic de valeurs aux alentours $25 \mu\text{g.m}^{-3}$. Comparée à la situation dans d'autres grandes villes mondiales (Figure 33), nous voyons que cette valeur est dans la moyenne des valeurs observées ailleurs.



**Figure 33. Concentrations en PM10 en Allemagne et dans le monde (villes de plus de 10⁵ habitants).
(source : Banque Mondiale)**

4.3.2 Concentrations et compositions isotopiques en carbone ($\delta^{13}\text{C}$) des particules

Les concentrations en carbone mesurées dans les PM10 varient de 9.6 à 53.3 % (Tableau 15), pour une valeur moyenne de 27 ± 9 %. Les concentrations en carbone sont donc relativement homogènes, bien que nous observions quelques valeurs « excentriques » isolées. Les $\delta^{13}\text{C}$ mesurés dans les prélèvements de PM10 varient de -24.2 à -36.8 ‰, pour une valeur moyenne de -26.7 ± 2.4 ‰.

Cette gamme de compositions isotopiques est cohérente avec celles mesurée sur l'ensemble des sources fixes (-24.1 à -38.0 ‰). La composition isotopique moyenne mesurée sur les PM10 est similaire à celle des chaufferies au fuel domestique et au gaz naturel. Les $\delta^{13}\text{C}$ montrent donc que soit les PM10, sur la période de prélèvement, sont majoritairement influencées par les sources de chauffage (FOD et/ou gaz naturel), soit par un mélange constant de différentes sources (et dont le $\delta^{13}\text{C}$ de ce mélange est égal à -26.7 ‰).

Campagne d'hiver

Sur cette période, les concentrations et surtout les compositions isotopiques sont les plus homogènes ($\delta^{13}\text{C} = -25.9 \pm 0.8$ ‰). Ceci penche en faveur d'une source dominante de pollution, ou d'un mélange très constant de plusieurs sources. Si jamais il s'agit du $\delta^{13}\text{C}$ d'une source majoritaire, alors cette valeur moyenne correspond à la gamme de valeurs mesurée sur les émissions des chaufferies fuel domestique et gaz naturel. On peut alors émettre l'hypothèse que les flux de particules sont plus importants dans le cas des chaufferies fuel domestique.

Campagne d'été

Les concentrations en carbone semblent être légèrement plus importantes qu'en hiver (33 ± 7 %), mais ceci pourrait s'expliquer certaines valeurs extrêmes. De même les $\delta^{13}\text{C}$ sont en moyenne plus bas ($\delta^{13}\text{C} = -27.5 \pm 3.1$ ‰ ; Figure 34). C'est en été que les compositions isotopiques les plus basses sont mesurées (pouvant atteindre -36.8 ‰). Il semble donc que si en hiver une source dominante peut exister, en été, elle ne semble plus être dominante, et au contraire l'influence d'autres vecteurs de pollution se fait sentir. Ceci serait à mettre en relation avec une influence amoindrie des émissions liées aux sources de chauffage. Les valeurs les plus basses sont compatibles avec l'influence des rejets des usines d'incinération.

Date (fin prélèvement)	[C] % massique	$\delta^{13}\text{C}$ ‰ vs PDB
Campagne d'hiver		
12/02	25.4	-26.1
16/02	20.2	-26.1
20/02	25.9	-25.6
23/02	24.3	-25.8
27/02	26.2	-25.5
02/03	-	-
06/03	27.9	-26.5
09/03	12.9	-26.6
13/03	14.8	-24.2
16/03	21.4	-26.0
18/03	Blancs de mesure	
20/03	-	-
23/03	18.7	-25.5
27/03	19.5	-25.1
30/03	18.6	-26.0
03/04	19.5	-26.1
10/04	9.6	-27.9
13/04	31.9	-25.7
Campagne d'été		
15/06	41.4	-26.3
19/06	30.6	-25.7
22/06	32.8	-31.8
26/06	34.8	-25.9
29/06	32.7	-29.8
03/07	30.7	-28.7
06/07	34.9	-27.1
10/07	36.9	-25.1
13/07	29.0	-25.7
17/07	32.4	-25.6
20/07	32.2	-25.2
23/07	26.3	-36.8
27/07	53.3	-27.3
31/07	-	-
03/08	27.0	-27.4
07/08	18.8	-24.9
14/08	-	-

Tableau 15. Concentration en carbone et $\delta^{13}\text{C}$ des PM₁₀ prélevées à Paris.

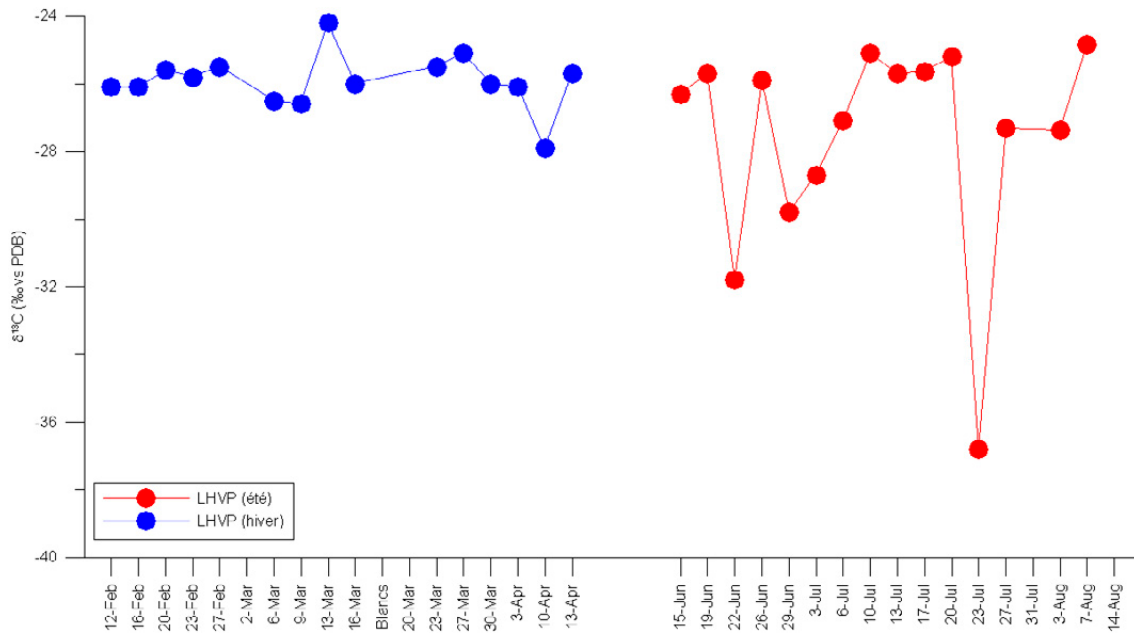


Figure 34. Variations des $\delta^{13}\text{C}$ mesurés dans les PM10 au cours du temps.

4.3.3 Concentrations et compositions isotopiques en azote ($\delta^{15}\text{N}$) dans les particules

Les concentrations en azote mesurées dans les prélèvements atmosphériques (Tableau 16) sont assez homogènes, avec une valeur moyenne de 7.2 ± 2.9 %. Il apparaît aussi que les concentrations en azote mesurées sont généralement nettement supérieures à celles mesurées sur les émissions des sources fixes.

Les $\delta^{15}\text{N}$ correspondants sont eux aussi assez homogènes avec une valeur moyenne de 10.5 ± 3.1 ‰. Il convient de noter que toutes les compositions isotopiques sont positives, ce qui n'était pas le cas de celles de toutes les émissions de sources fixes.

Date (fin prélèvement)	[N ₂] % massique	δ ¹⁵ N ‰ vs atmosphère
Campagne d'hiver		
12/02	11.18	5.3
16/02	12.50	10.3
20/02	8.44	10.3
23/02	10.66	7.1
27/02	6.62	10.6
02/03	7.73	13.5
06/03	4.48	12.4
09/03	3.62	5.6
13/03	9.51	11.1
16/03	9.85	11.4
18/03	Blancs de mesure	
20/03	12.95	5.9
23/03	13.60	5.9
27/03	7.68	9.7
30/03	12.15	6.1
03/04	3.68	14.6
10/04	9.46	15.9
13/04	6.05	13.9
Campagne d'été		
15/06	5.59	14.7
19/06	4.40	5.9
22/06	4.60	11.2
26/06	5.16	14.2
29/06	5.19	11.2
03/07	6.44	11.9
06/07	7.68	16.1
10/07	6.86	11.5
13/07	6.92	11.0
17/07	4.44	7.1
20/07	4.99	9.3
23/07	4.22	10.2
27/07	2.63	9.0
31/07	5.19	12.6
03/08	6.26	12.2
07/08	4.63	12.4
14/08	9.42	12.8

Tableau 16. Concentrations en azote et δ¹⁵N des prélèvements de PM₁₀ à Paris.

Campagne d'hiver

La concentration en azote moyenne des particules en hiver est de 8.8±3.2 %, valeur légèrement plus élevée que la moyenne. Les écarts notoires à cette valeur sont les échantillons des 6 et 9 mars ainsi que celui du 3 avril, qui sont nettement moins riches en azote ([N]<4 %). Les δ¹⁵N, quant à eux, sont positifs et homogènes, et là aussi légèrement plus enrichis (δ¹⁵N=11.2±2.5 ‰) que la moyenne sur l'ensemble des échantillons (δ¹⁵N=10.5±3.1 ‰).

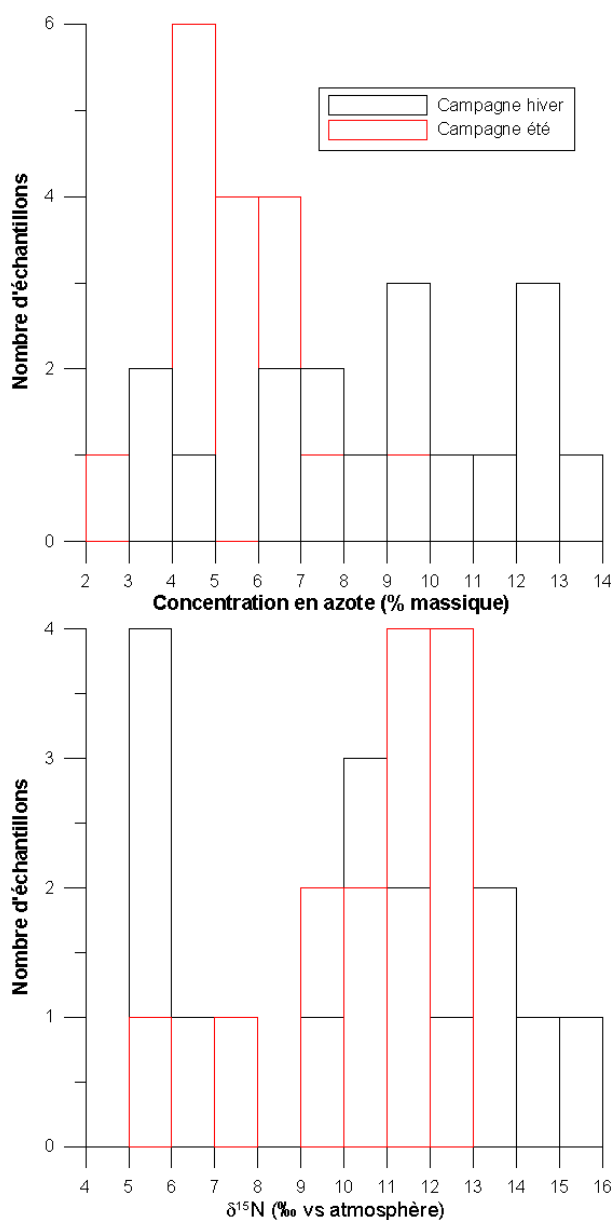


Figure 35. Histogrammes des distributions des concentrations et compositions isotopiques en azote dans les PM10.

Campagne d'été

La concentration en azote moyenne des particules en été est de 5.6 ± 1.5 %, valeur inférieure à celle mesurée en hiver. Les $\delta^{15}\text{N}$, quant à eux, sont positifs et homogènes, et apparemment légèrement appauvris en ^{15}N (10.0 ± 3.4 ‰).

La Figure 35 montre les distributions observées de concentrations et compositions isotopiques en azote dans les échantillons lors des deux campagnes de prélèvement. Comme décrit précédemment, si les concentrations mesurées en hiver semblent se distribuer de manière homogène, en revanche il apparaît un pic de concentration, aux alentours des 5 % pour les échantillons de la campagne d'été. Cette différence pourrait être révélatrice d'un changement de source entre les deux périodes.

Pour les compositions isotopiques, le figure montre que, quelle que soit la période, il existe un pic de $\delta^{15}\text{N}$ autour de 12‰. Néanmoins, les échantillons de la campagne d'hiver esquissent un second pic pour autour de 5 ‰ (valeur moyenne observée par Moore en 1977 à Boulder, Colorado ; Figure 36).

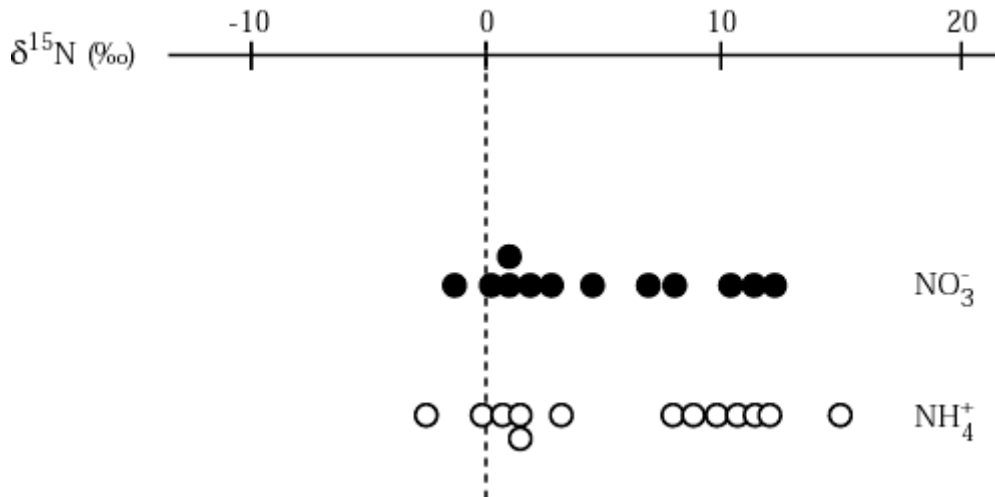


Figure 36. $\delta^{15}\text{N}$ des ions ammonium et nitrates de particules atmosphériques provenant de Boulder (Moore, 1977).

L'étude conjointe des concentrations en azote et des $\delta^{15}\text{N}$ (Figure 37) montre qu'il semble exister une bonne relation logarithmique entre les 2 paramètres.

Cette double relation pourrait être révélatrice d'une part de processus intervenants sur l'azote dans l'atmosphère et ainsi expliquer l'enrichissement observé par rapport aux concentrations mesurées à l'émission, et d'autre part mettre en évidence que si processus il y a, il dépend de la saison. En effet, en hiver l'enrichissement en azote s'accompagne d'un enrichissement en ^{15}N , tandis qu'en été c'est l'inverse (les $\delta^{15}\text{N}$ les plus bas sont observés pour les concentrations les plus élevées. Ce point sera approfondi dans la suite de la discussion.

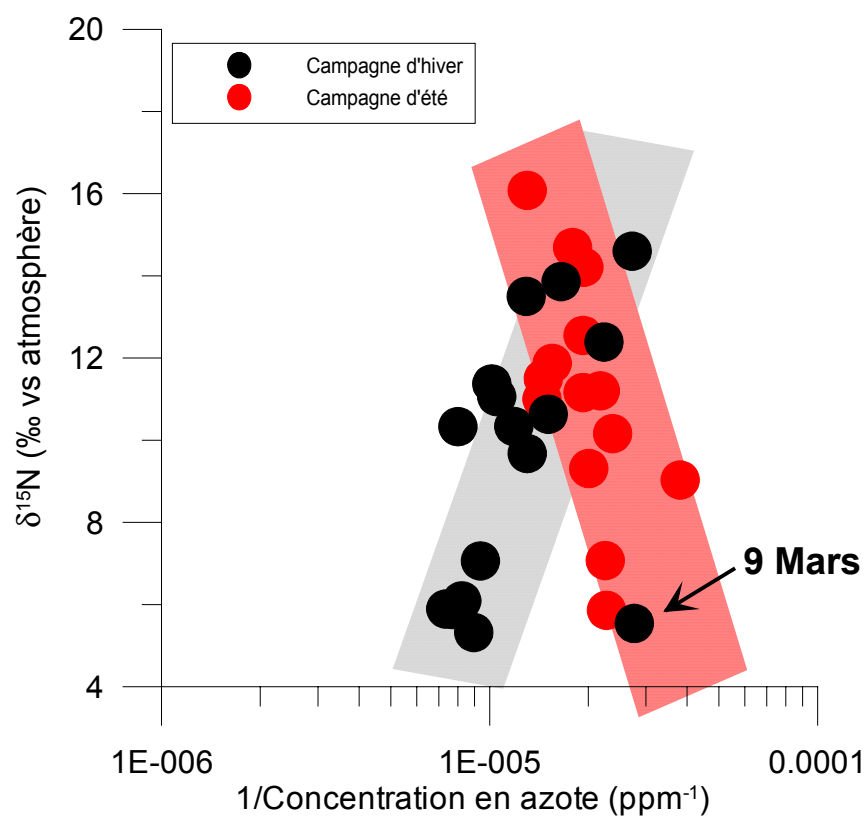


Figure 37. Concentrations et compositions isotopiques en azote dans les prélèvements atmosphériques.

4.3.4 Concentrations et rapports isotopiques en plomb des particules

Les Tableau 17 et Tableau 18 rapportent les concentrations et rapports isotopiques en plomb mesurés dans les prélèvements de PM10 sur les différentes phases extraites.

Date Fin prél.	[Pb]HBr ppm massique	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
Campagne d'hiver						
12/02	743	18.01	15.59	37.91	0.866	2.105
16/02	640	18.20	15.61	38.02	0.858	2.088
20/02	863	18.06	15.61	38.00	0.864	2.103
23/02	500	18.06	15.61	37.97	0.864	2.101
27/02	486	17.99	15.60	37.92	0.867	2.107
02/03	387	18.02	15.59	37.92	0.865	2.104
06/03	433	18.02	15.61	37.98	0.866	2.107
09/03	257	17.95	15.56	37.85	0.866	2.108
13/03	880	18.03	15.60	37.95	0.865	2.104
16/03	456	18.19	15.63	37.99	0.859	2.088
18/03		Blancs de mesure				
20/03	416	18.11	15.61	37.96	0.862	2.095
23/03	333	18.05	15.60	37.90	0.864	2.100
27/03	717	18.10	15.61	38.01	0.862	2.099
30/03	666	17.96	15.59	37.82	0.868	2.106
03/04	372	18.01	15.60	37.94	0.866	2.107
10/04	512	18.08	15.61	37.94	0.863	2.099
13/04	786	18.02	15.60	37.96	0.866	2.106
Campagne d'été						
15/06	685	18.13	15.62	37.91	0.862	2.091
19/06	717	17.96	15.60	37.90	0.868	2.110
22/06	1100	18.02	15.60	37.89	0.866	2.103
26/06	607	18.02	15.60	37.85	0.866	2.100
29/06	812	18.01	15.60	37.93	0.866	2.106
03/07	827	18.00	15.62	37.93	0.868	2.107
06/07	958	17.91	15.59	37.77	0.871	2.109
10/07	697	17.94	15.61	37.75	0.870	2.104
13/07	709	18.07	15.61	37.92	0.864	2.099
17/07	557	17.98	15.60	37.91	0.867	2.109
20/07	402	17.99	15.60	37.91	0.867	2.108
23/07	452	17.99	15.60	37.92	0.867	2.108
27/07	230	17.98	15.59	37.88	0.867	2.107
31/07	902	17.92	15.56	37.83	0.870	2.111
03/08	431	18.08	15.62	37.81	0.864	2.091
07/08	450	18.13	15.62	37.93	0.861	2.092
14/08	350	17.80	15.59	37.64	0.876	2.115

Tableau 17. Concentrations et rapports isotopiques en plomb dans les PM10 après attaque acide HBr.

Date	[Pb]HF	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb
Fin prél.	ppm massique					
Campagne d'hiver						
12/02	32	18.06	15.61	37.96	0.864	2.101
16/02	291	-	-	-	0.863	2.105
20/02	34	18.15	15.64	38.11	0.861	2.099
23/02	27	18.10	15.64	38.06	0.864	2.102
27/02	40	18.47	15.65	37.97	0.848	2.056
02/03	38	18.09	15.63	38.01	0.864	2.101
06/03	49	18.10	15.62	38.08	0.863	2.103
09/03	19	18.12	15.62	38.02	0.862	2.098
13/03	35	18.07	15.63	38.02	0.865	2.103
16/03	30	18.21	15.62	38.07	0.858	2.090
18/03		Blancs de mesure				
20/03	55	18.12	15.62	37.99	0.862	2.097
23/03	24	18.12	15.621	38.03	0.862	2.098
27/03	58	18.14	15.64	38.09	0.862	2.099
30/03	23	18.04	15.62	37.96	0.866	2.104
03/04	23	18.12	15.63	38.06	0.862	2.099
10/04	22	18.14	15.64	38.08	0.862	2.098
13/04	46	18.05	15.61	37.97	0.865	2.102
Campagne d'été						
15/06	32	18.16	15.65	38.09	0.862	2.098
19/06	35	18.09	15.63	38.04	0.864	2.102
22/06	34	18.30	15.69	38.28	0.857	2.092
26/06	27	18.02	15.60	37.92	0.865	2.104
29/06	26	18.10	15.59	38.00	0.862	2.100
03/07	37	18.10	15.59	38.00	0.862	2.100
06/07	31	18.10	15.64	38.06	0.864	2.102
10/07	24	18.10	15.61	38.00	0.863	2.100
13/07	27	18.11	15.62	38.03	0.863	2.100
17/07	43	18.09	15.61	38.04	0.863	2.102
20/07	36	18.07	15.61	38.00	0.864	2.103
23/07	26	18.18	15.63	38.14	0.860	2.098
27/07	9	18.09	15.70	38.15	0.868	2.109
31/07	43	18.05	15.63	38.01	0.866	2.106
03/08	18	18.07	15.63	37.99	0.865	2.102
07/08	20	18.14	15.63	38.05	0.862	2.098
14/08	20	17.97	15.60	37.85	0.868	2.107

Tableau 18. Concentrations et rapports isotopiques en plomb dans les PM10 après attaque acide HF.

Comme discuté précédemment, l'extraction par attaque acide HBr est efficace à plus de 90%. Les concentrations en plomb varient de 257 à 880 ppm dans la phase HBr ($[Pb]_{\text{moy}}=555\pm186$ ppm) et de 19 à 291 ppm dans la phase HF ($[Pb]_{\text{moy}}=46\pm62$ ppm). L'étude des rapports isotopiques du plomb montre qu'il existe des différences entre la phase HBr et la phase HF (Figure 38), la dernière présentant des valeurs plus radiogéniques. Or les caractérisations des rejets de sources fixes montrent une quasi-identité entre les 2 phases. Cette différence semble donc exprimer une origine différente entre les 2 phases : primaire pour la phase HF, et vraisemblablement secondaire pour la phase HBr.

Les valeurs sont comprises dans la gamme des valeurs mesurées sur les rejets des sources fixes (17.2-18.95 sur le rapport $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$). La gamme mesurée sur la phase HBr est similaire à celle mesurée sur les rejets des incinérateurs urbains, alors que la valeur moyenne sur la phase extraite par attaque acide HF est compatible avec l'ensemble des rejets des sources fixes.

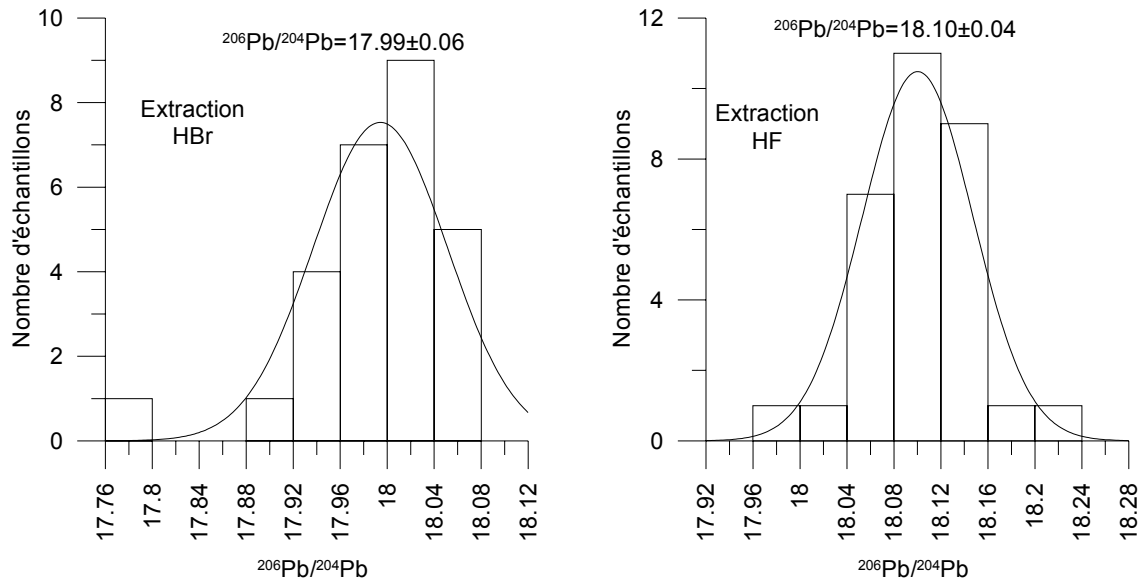


Figure 38. Histogrammes des rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dans les phases HBr et HF des 2 campagnes de prélèvement de PM10.

4.3.5 Concentrations et rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans les particules

Les concentrations en strontium et rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesurés sur les phases HBr et HF des prélèvements de PM10 à Paris sont reportés au Tableau 19. Comme pour le plomb, l'extraction par attaque acide HBr est efficace (80-90 %). Étant données les faibles concentrations obtenues lors de l'extraction HF, seule une mesure isotopique a pu être effectuée. Cette dernière, comme pour le plomb, dénote une probable différence d'origine entre le strontium intrinsèque des particules et celui adsorbé (mais, au contraire du plomb, cette différence avait déjà mise en évidence lors de la caractérisation des rejets de sources fixes). Les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sont assez homogènes, proches de 0.709-0.710 (à l'exception des prélèvements des 6 et 27 mars ; Figure 39).

Date (fin prélèvement)	[Sr]HBr ppm massique	[Sr]HF ppm massique	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr fraction HBr	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr fraction HF
Campagne d'hiver				
12/02	68.6	9.6	0.710140	
16/02	126.8	7.5	0.706946	
20/02	76.4	16.6	0.709907	
23/02	49.0	7.3	0.709758	
27/02	99.5	19.5	0.709557	
02/03	65.0	13.8	-	
06/03	126.9	27.7	0.710659	
09/03	122.7	12.7	0.710256	
13/03	142.4	8.6	0.708983	
16/03	61.2	61.2	-	
18/03		Blancs de mesure		
20/03	58.7	14.0	0.709021	
23/03	56.7	11.0	0.709303	
27/03	151.4	24.1	0.708888	0.717969
30/03	77.0	8.5	0.709317	
03/04	163.2	11.6	0.709242	
10/04	93.8	13.3	0.709891	
13/04	75.5	11.0	0.709742	
Campagne d'été				
15/06	108.1	15.3	0.709310	
19/06	186.7	16.7	0.709376	
22/06	171.1	16.7	0.709116	
26/06	155.6	13.3	0.709019	
29/06	182.5	13.7	0.709905	
03/07	125.0	11.5	0.70991	
06/07	93.1	9.7	0.709602	
10/07	192.7	12.8	0.709016	
13/07	395.3	16.3	0.708837	
17/07	152.5	19.7	0.709239	
20/07	109.8	14.1	0.709249	
23/07	154.8	15.1	0.70903	
27/07	81.4	4.7	0.709278	
31/07	124.6	26.2	0.709516	
03/08	61.5	7.3	0.709468	
07/08	78.9	11.9	0.708947	
14/08	115.2	18.0	0.709565	

Tableau 19. Concentrations en strontium et rapports ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr dans les PM10 atmosphériques.

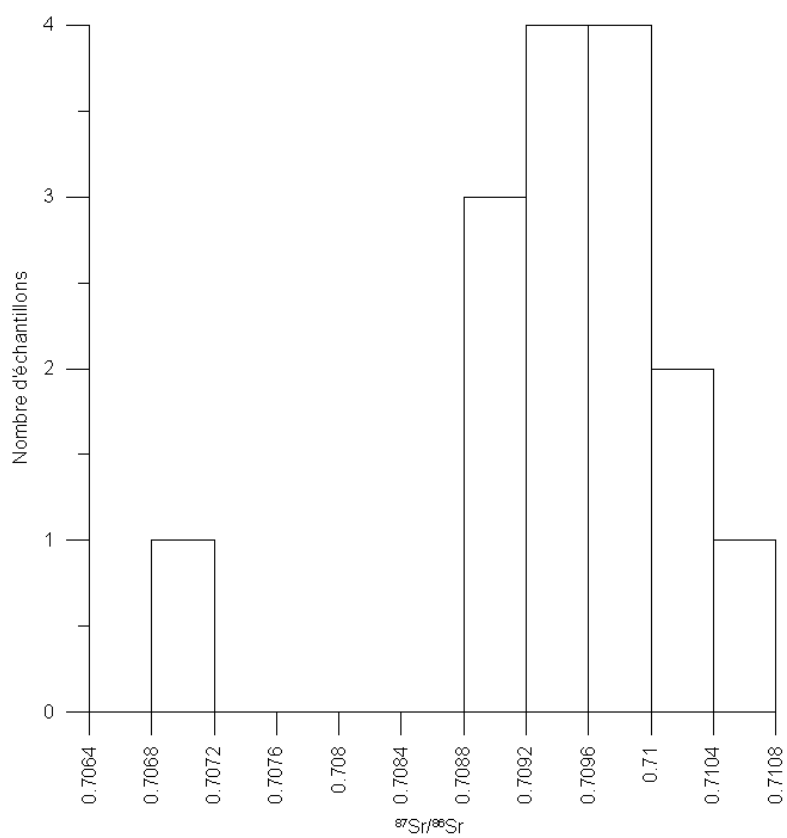


Figure 39. Distribution des rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans les PM10.

5 Discussion

5.1 CARACTERISATION CHIMIQUE DES PRELEVEMENTS ATMOSPHERIQUES

Les paragraphes précédents ont permis de montrer que les caractéristiques chimiques des émissions des sources fixes permettaient de les discriminer suivant leur type de combustible. La Figure 40 reprend ces abaques, et y rajoutent les caractéristiques chimiques des PM10 (extractions par acide HBr et HF).

Les résultats montrent en premier lieu une différence significative entre les caractéristiques chimiques de la phase HBr, et celle de la phase HF. Cette différence de compositions chimiques se traduit par une différence d'origine pour chacune des phases.

Si les extractions par HBr identifient dans leur majorité une influence des sources de chauffage fonctionnant au fuel domestique, celles par HF semblent subir une influence plus marquée de celles fonctionnant au gaz naturel.

La Figure 42 reprend les concentrations mesurées pour les poussières totales, c'est un dire le mélange pondéré de la phase extraite par attaque acide HBr et de celle extraite par attaque acide HF. Les résultats obtenus sur la fraction totale sont cohérents avec ceux obtenus sur la fraction HBr (ceci s'expliquant par un rendement d'extraction dans ce dernier cas supérieur à 90 %). Ils indiquent donc de nouveau une forte affinité pour les rejets issus des chaufferies utilisant du fuel domestique, qui semble donc être une source majeure de PM10 atmosphérique.

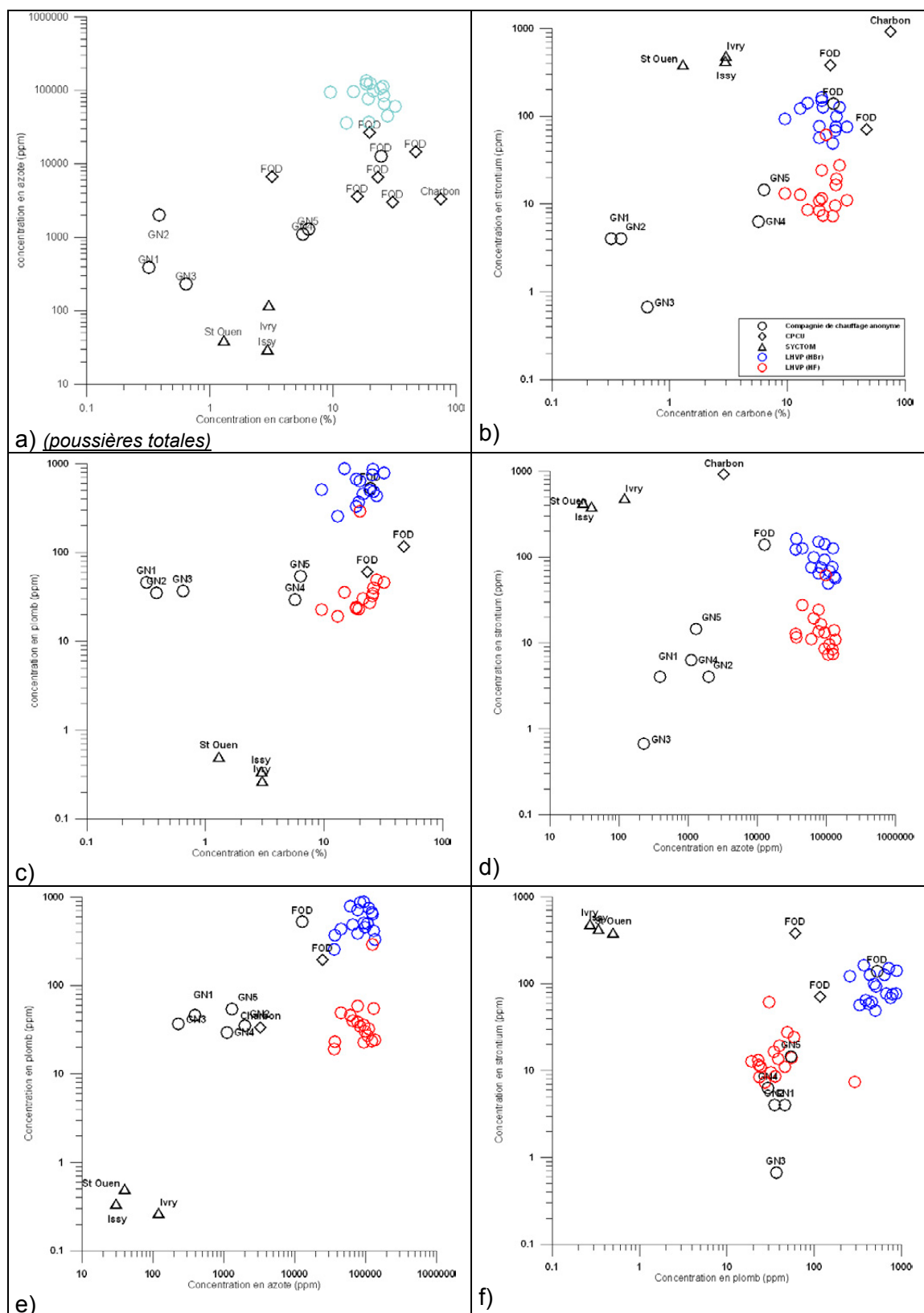


Figure 40. Traçage chimique des sources de PM₁₀ : attaque HBr et attaque HF (campagne d'hiver).

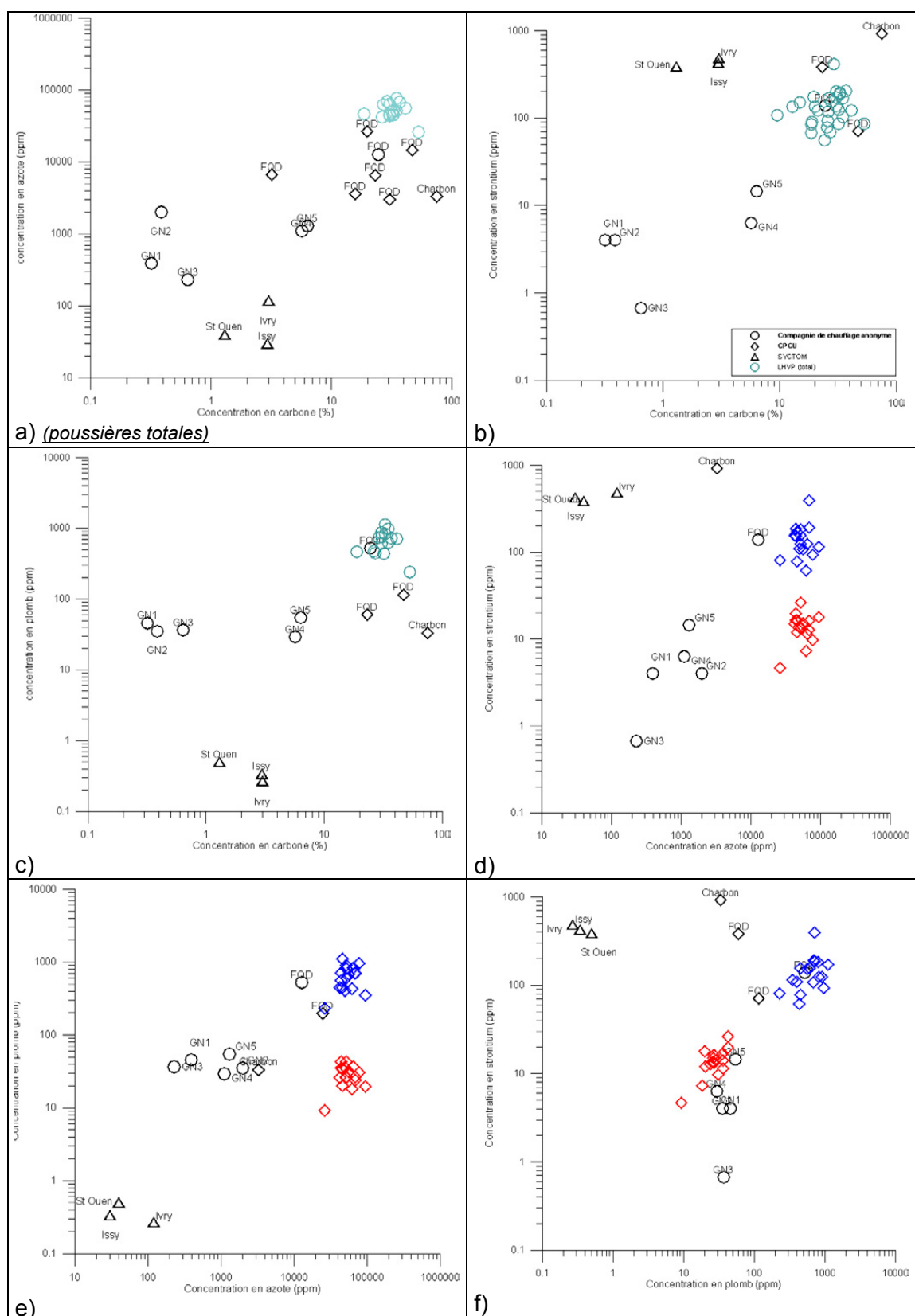


Figure 41. Traçage chimique des sources de PM₁₀ : attaque HBr et attaque HF (campagne d'été).

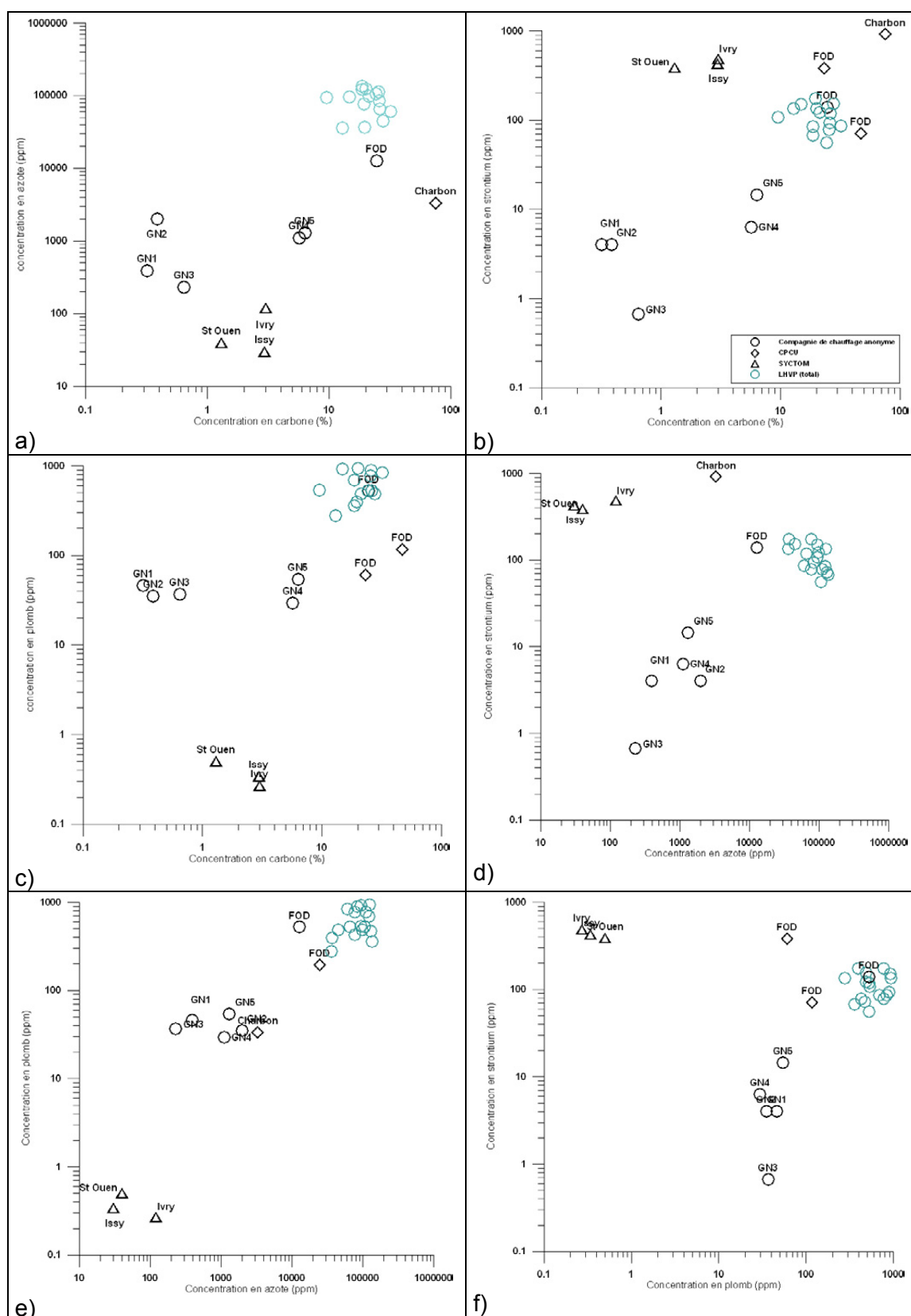


Figure 42. Traçage chimique des sources de PM10 : poussières totales (campagne d'hiver).

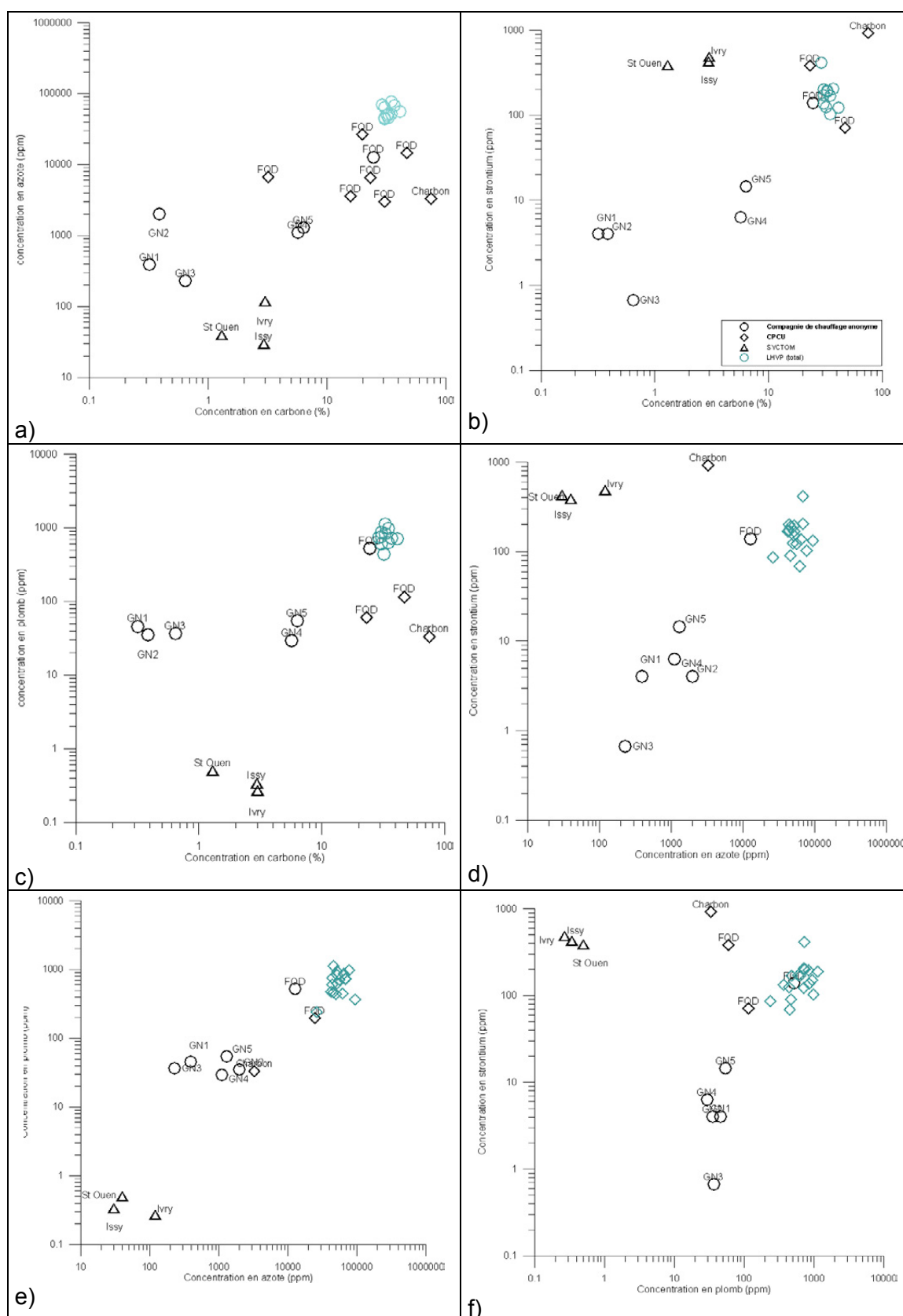


Figure 43. Traçage chimique des sources de PM₁₀ : poussières totales (campagne d'été).

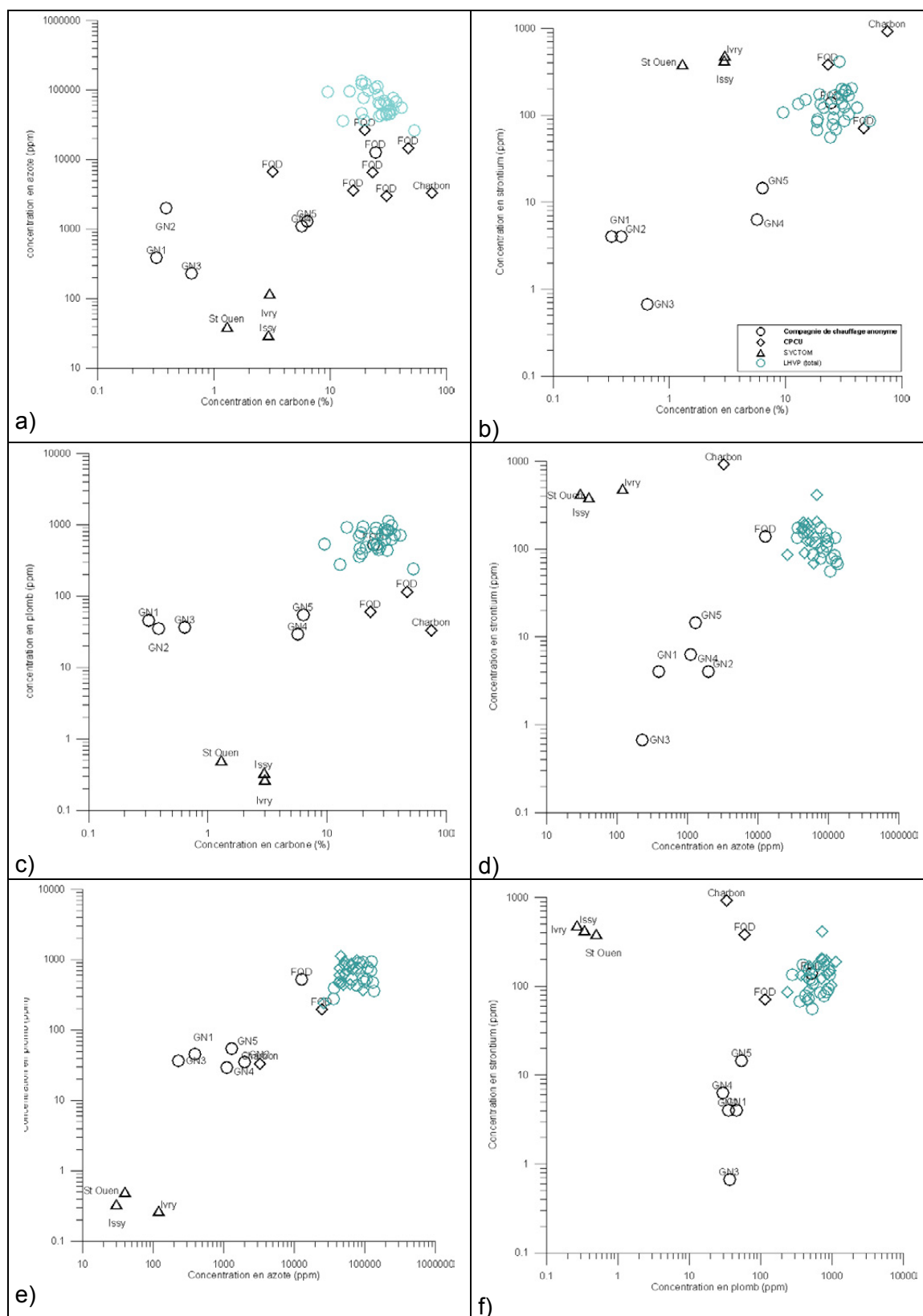


Figure 44. Comparaison du traçage chimique des sources de PM₁₀ entre les deux campagnes de prélèvement (poussières totales).

5.2 LES ISOTOPES DU CARBONE

Comme vu précédemment (4.1.2), l'utilisation des compositions isotopiques en carbone permet de discriminer les émissions particulaires des différents types de sources fixes.

La Figure 45 reprend cette discrimination. Ont été ajoutées à la figure les caractérisations isotopiques des échantillons prélevés par le LHVP lors de la campagne d'hiver et de la campagne d'été.

Campagne d'hiver

Dans leur ensemble les échantillons sont cohérents avec les gammes observées pour les chaufferies. Et parmi elles, le fuel domestique semble être dominant. Néanmoins 2 échantillons semblent avoir des tendances distinctes.

Campagne d'été

Si les $\delta^{13}\text{C}$ sont majoritairement cohérents avec un apport des sources de chauffage fuel domestique et gaz naturel, le couplage avec les concentrations en carbone semble montrer qu'il faille, en été, inclure au moins deux autres sources de pollution : une ayant des $\delta^{13}\text{C}$ similaires, mais produisant des PM₁₀ plus riches en carbone, une seconde ayant des concentrations similaires, mais présentant des $\delta^{13}\text{C}$ significativement inférieur (pouvant être cohérents avec les émissions des incinérateurs urbains).

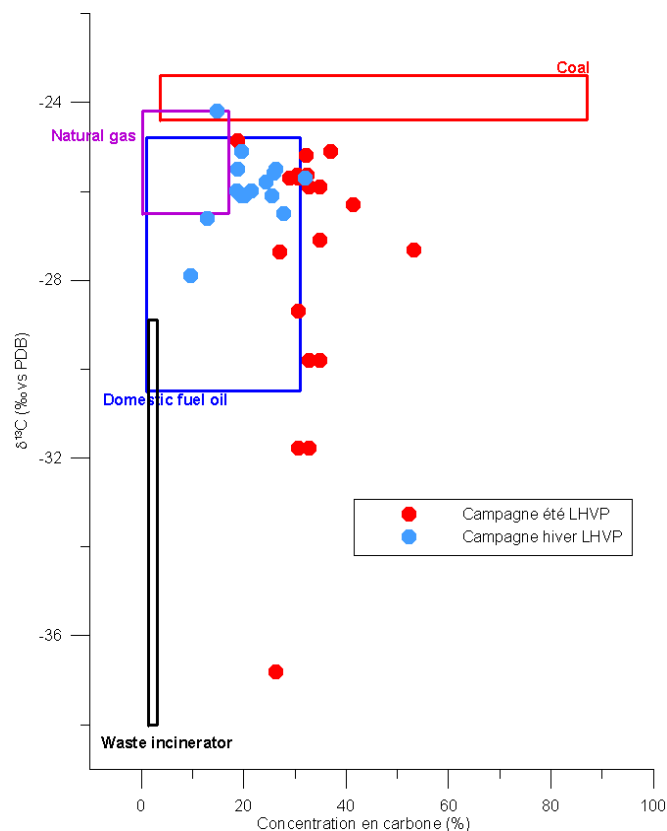


Figure 45. Variations des concentrations en carbone et $\delta^{13}\text{C}$.

Afin de s'affranchir totalement des problèmes liés à l'utilisation de la concentration en carbone comme index unique (par exemple dans le cas où une particule ne contenant pas de carbone vient s'agglomérer), l'ensemble des concentrations en carbone sont normalisées à celles du strontium, élément stable.

Les résultats (Figure 46) montrent de nouveau cette nette discrimination entre les émissions des incinérateurs urbains (rapport C/Sr faible et $\delta^{13}\text{C}$ bas) par rapport aux autres sources fixes. L'ensemble des émissions de chaufferies (gaz naturel + fuel domestique) forme un ensemble compact³.

Les données des prélèvements atmosphériques sont globalement assez homogènes et semblent indiquer une source majoritaire de type chaufferie (le carbone seul ne permet pas la distinction du type de combustible). Mis à part 1 échantillon (13 Mars), les $\delta^{13}\text{C}$ mesurés sont trop bas pour être expliqués par l'influence des rejets de chaufferies utilisant du charbon.

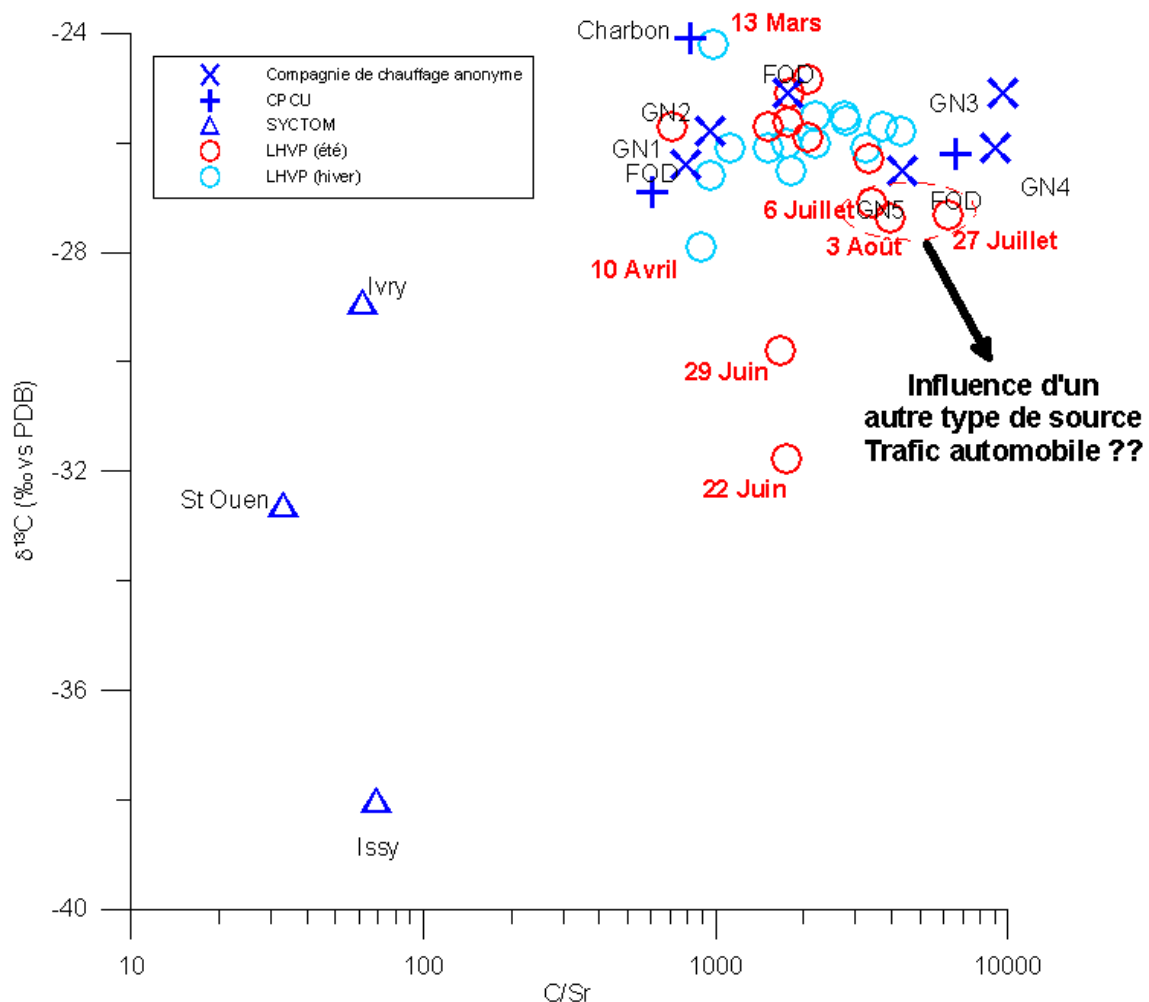


Figure 46. Contributions des sources fixes en PM10 vues par les isotopes du carbone.

³ Les prélèvements effectués par l'APPAVE lors de la seconde campagne l'ont été uniquement sur des filtres quartz, empêchant toute détermination correctes des concentrations en azote, expliquant les plus faibles nombre de points caractérisant les différentes sources de pollution.

Il est tout de même important de noter que pour la majeure partie des échantillons de la campagne d'hiver, l'influence des incinérateurs urbains du SYCTOM est négligeable (ce qui n'est pas vrai pour la campagne d'été).

Plusieurs échantillons toutefois, présentent une situation distincte :

- Échantillons du 13 mars : bien que son rapport C/Sr soit cohérent avec ceux mesurés pour les chaufferies gaz naturel et fuel domestique, son $\delta^{13}\text{C}$ est significativement plus élevé, et est compatible avec une influence majoritaire provenant d'une chaufferie utilisant du charbon comme combustible.
- Échantillons du 10 avril, 22 et 29 Juin : les rapports C/Sr mesuré dans ces échantillon sont compatibles avec les sources fixes de type chaufferie, mais leur $\delta^{13}\text{C}$ sont significativement inférieurs à la gamme mesurée pour ce type de sources. Il est donc nécessaire d'impliquer un mélange avec une source ayant une composition isotopique en carbone plus basse. Ces prélèvements correspondent donc à un apport plus ou moins majoritaire des chaufferies, mais avec une contribution non négligeable (et qui peut même être prépondérante dans certains cas) des émissions d'incinérateurs urbains.
- Échantillons du 6 et 27 Juillet et 3 Août : Ces échantillons semblent être marqués par l'influence d'un type de source ne figurant pas parmi celles caractérisées au cours de cette étude (riche en C, pauvre en Sr et dont les $\delta^{13}\text{C}$ semblent être bas). Il faut sûrement voir ici l'influence des émissions des sources mobiles (?).

Les sources « atypiques » identifiées pour ces échantillons doivent être mises en relation avec les conditions météorologiques régnant au moment des prélèvements correspondants (direction et intensité du vent inhabituelles, ...).

La systématique isotopique du carbone, permet donc de mettre en avant le fait que dans la majorité des échantillons des 2 campagnes, les chaufferies de type gaz naturel et fuel domestique sont la source de pollution. Il apparaît néanmoins que sous certaines conditions météorologiques, des apports non négligeable provenant de chaufferies utilisant du charbon ou bien d'incinérateurs urbains sont décelables.

5.3 LES ISOTOPES DE L'AZOTE

La Figure 47 rapporte les variations des concentrations en azote et des $\delta^{15}\text{N}$ des prélèvements atmosphériques. Sur le même diagramme sont reportés les domaines des différentes émissions des sources fixes.

Il apparaît évident que si les $\delta^{15}\text{N}$ des prélèvements atmosphériques sont compatibles avec les sources utilisant du gaz naturel ou les incinérateurs urbains, les concentrations mesurées sont nettement supérieures aux concentrations mesurées à l'émission. 2 hypothèses sont alors plausibles :

- L'azote dans les aérosols atmosphériques ne provient pas des sources fixes. L'hypothèse qui vient alors à l'esprit est une contribution des sources mobiles.
- Une fois émises dans l'atmosphère les particules subissent des processus secondaires qui vont enrichir ces dernières en azote.

Cette dernière hypothèse est la plus vraisemblable dans la mesure où il a été démontré que l'azote des aérosols est principalement d'origine secondaire, par dégradation des NO_x, et transition de phase de l'état gazeux à l'état solide. Cette transformation s'effectue via une multitude de réactions physico-chimiques pouvant fractionner les isotopes de l'azote. 2 hypothèses sont alors envisageables :

- Les fractionnements isotopiques associés aux réactions physico-chimiques sont nuls. Dans ce cas, le $\delta^{15}\text{N}$ reflète la composition isotopique des NO_x de la source polluante. Cette hypothèse suppose de plus qu'étant donné que le $\delta^{15}\text{N}$ des particules prélevées est strictement positif, la source de pollution forme des NO_x ayant des $\delta^{15}\text{N}$ positifs (ce qui élimine une partie du parc de chaufferies FOD, et les chaufferies charbon).

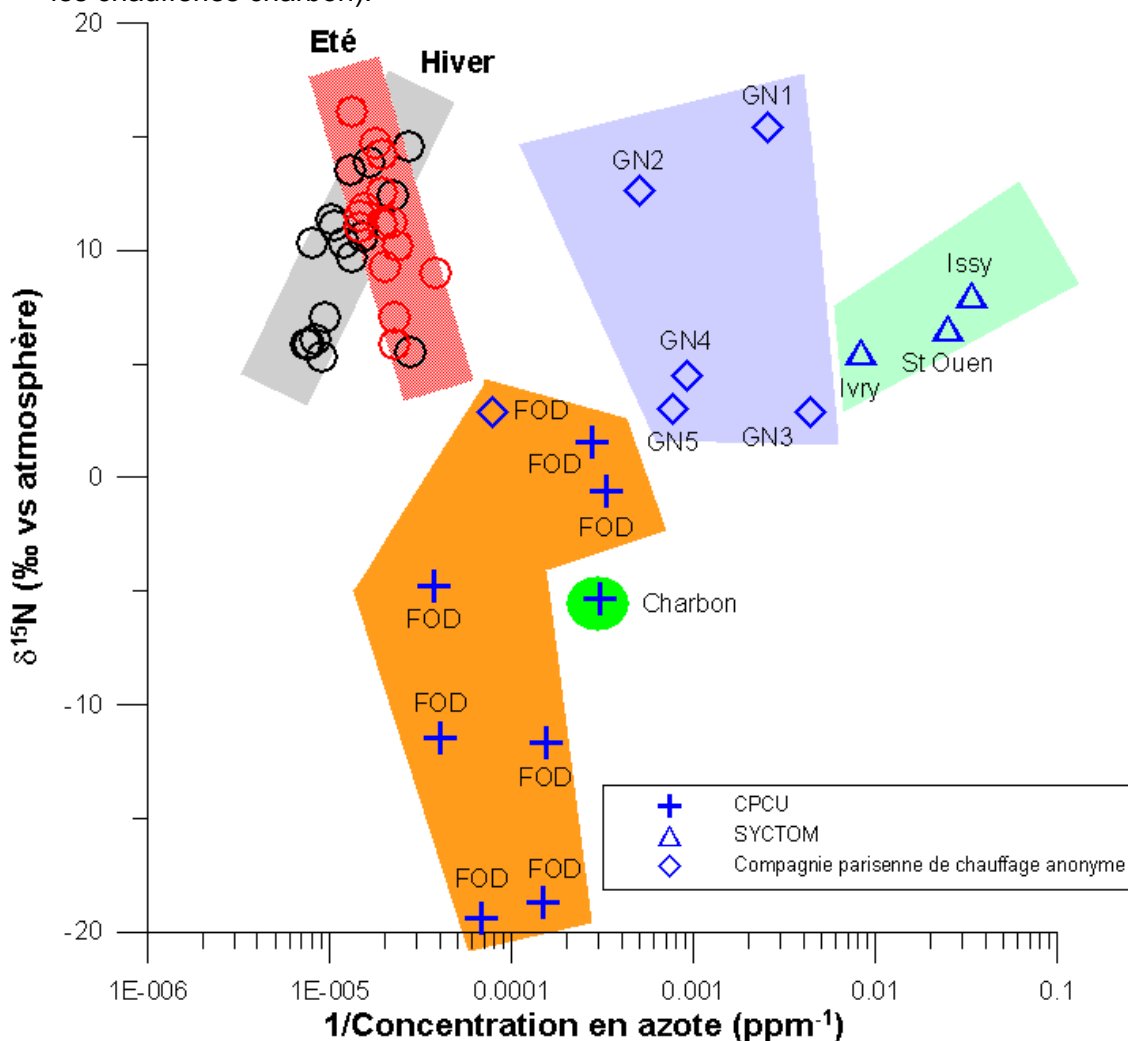


Figure 47. Contributions des sources fixes en PM₁₀ vues au travers des compositions isotopiques de l'azote.

- Les fractionnements associés aux réactions physico-chimiques sont non nuls. La seule contrainte observée est que la résultante de ces fractionnements tend à uniformiser les $\delta^{15}\text{N}$ vers des valeurs positives, aux alentours de 10.5 ‰ (valeur moyenne observée sur l'ensemble des prélèvements du LHVP).

Cette dernière hypothèse est renforcée par le fait que nous observons une bonne relation entre les concentrations en azote et le $\delta^{15}\text{N}$ (i.e. le $\delta^{15}\text{N}$ pourrait alors être, non plus un traceur de sources comme le carbone, mais un traceur de processus). Le plus intrigant est que si l'on retrouve bien cette relation logarithmique entre les deux paramètres aussi bien en hiver qu'en été, l'allure des courbes est différente entre les deux saisons. La Figure 47 montre une droite de pente positive en hiver, tandis qu'en été la pente est négative (enrichissement en ^{15}N avec la concentration). Ceci témoignerait de 2 processus différents affectant le budget de l'azote particulaire entre les 2 périodes.

5.4 LES ISOTOPES DU PLOMB

La caractérisation des rejets des sources fixes avait mis en avant la difficulté à discriminer les différentes catégories de sources par l'utilisation de leurs rapports isotopiques en plomb. Cette difficulté se retrouve dans l'interprétation des résultats obtenus sur les prélèvements atmosphériques de PM₁₀ de la campagne d'hiver.

La comparaison entre les phases extraites par attaque acide HBr et attaque acide HF (Figure 48 et Figure 49) montre qu'il existe une différence isotopique significative entre les 2 phases (observée aussi bien en hiver qu'en été). La phase HF présente les rapports isotopiques les plus radiogéniques (i.e. les plus élevés). Or cette tendance n'existe pas au niveau des rejets des sources fixes. Cette différence isotopique se traduit par une différence d'origine, entre la partie intrinsèque de la particule et sa partie adsorbée. L'identification de l'origine du plomb dans les 2 phases n'est pas possible, mais les isotopes du plomb montrent qu'il existe bien 2 origines différentes. Les rapports isotopiques mesurés sur les poussières totales (calculés à partir d'un mélange pondéré des phases HBr et HF) sont compris, quelle que soit la période de prélèvement) dans la gamme de valeurs mesurée sur l'ensemble des rejets de sources fixes (Figure 50 et Figure 51), mais correspondent plus particulièrement à ceux des rejets des incinérateurs urbains.

2 hypothèses sont alors envisageables :

1. La source majoritaire du plomb est l'incinération des ordures ménagères. La dispersion autour de ce pôle relativement homogène isotopiquement se traduisant par des contributions plus ou moins variables des autres types de sources fixes. Cette hypothèse ne corrobore pas les résultats obtenus à partir des caractérisations chimiques (Figure 42).
2. La source majoritaire est représentée par un mélange pondéré des rejets des différents types de sources. Cette hypothèse va dans le sens des résultats de la Figure 42, qui impliquent une origine moindre pour les émissions des incinérateurs urbains, mais qui au contraire semble mettre l'accent sur les émissions des chaufferies au fuel domestique

La combinaison des contraintes apportées à la fois par la chimie, et par la systématique isotopique du plomb semble donc pencher en faveur d'une influence importante des chaufferies au fuel domestique.

L'histogramme de distribution des rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Figure 52) montre qu'il existe une constance des rapports isotopiques au cours de l'année (pics centrés aux alentours de 18.05 et 18.09, identiques dans les barres d'erreur associées), ce qui

implique probablement une source constante de plomb dans l'atmosphère au cours du temps.

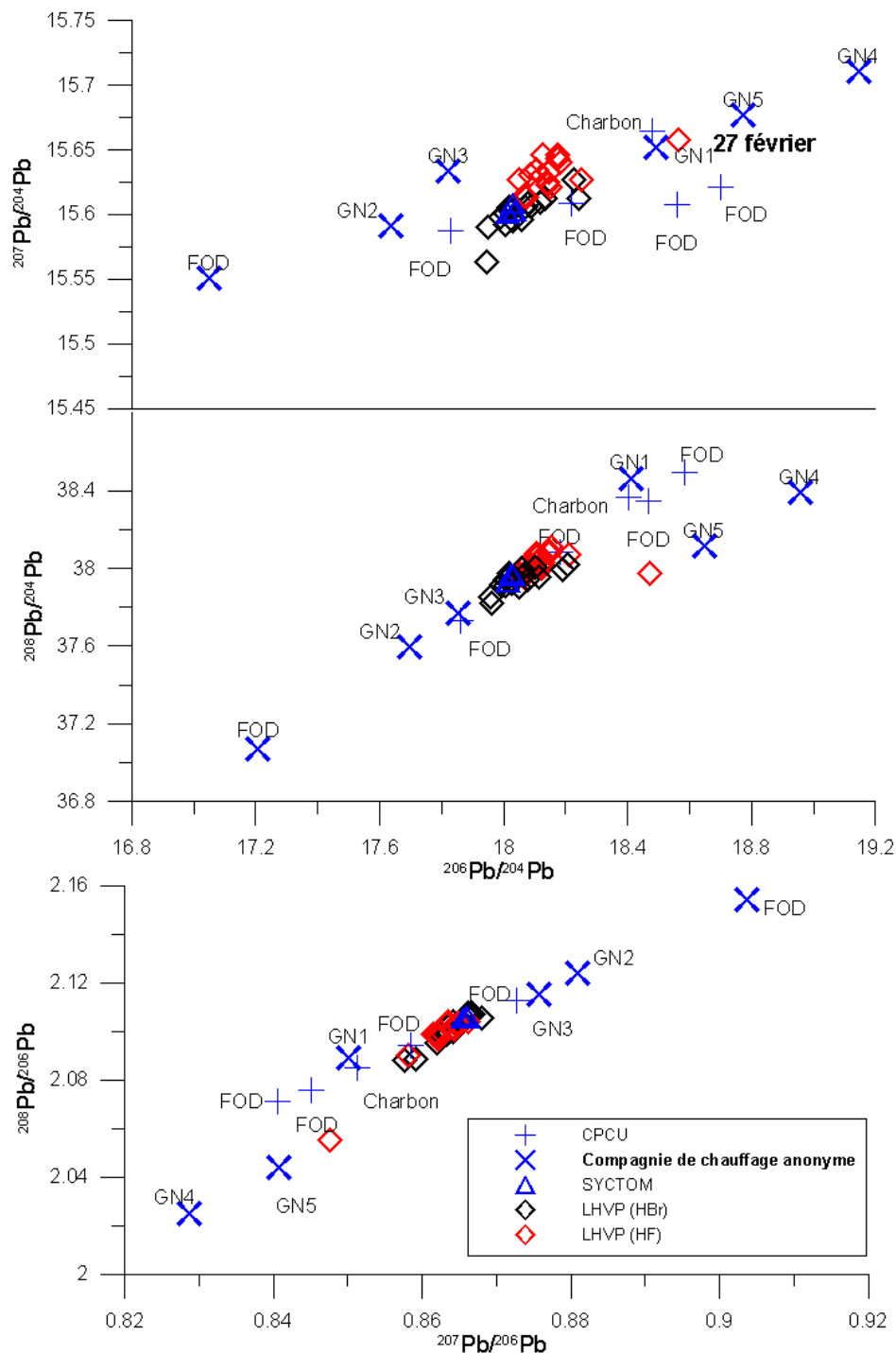


Figure 48. Contributions des sources fixes en PM10 vues au travers des rapports isotopiques du plomb : attaques acides HBr et HF (campagne d'hiver).

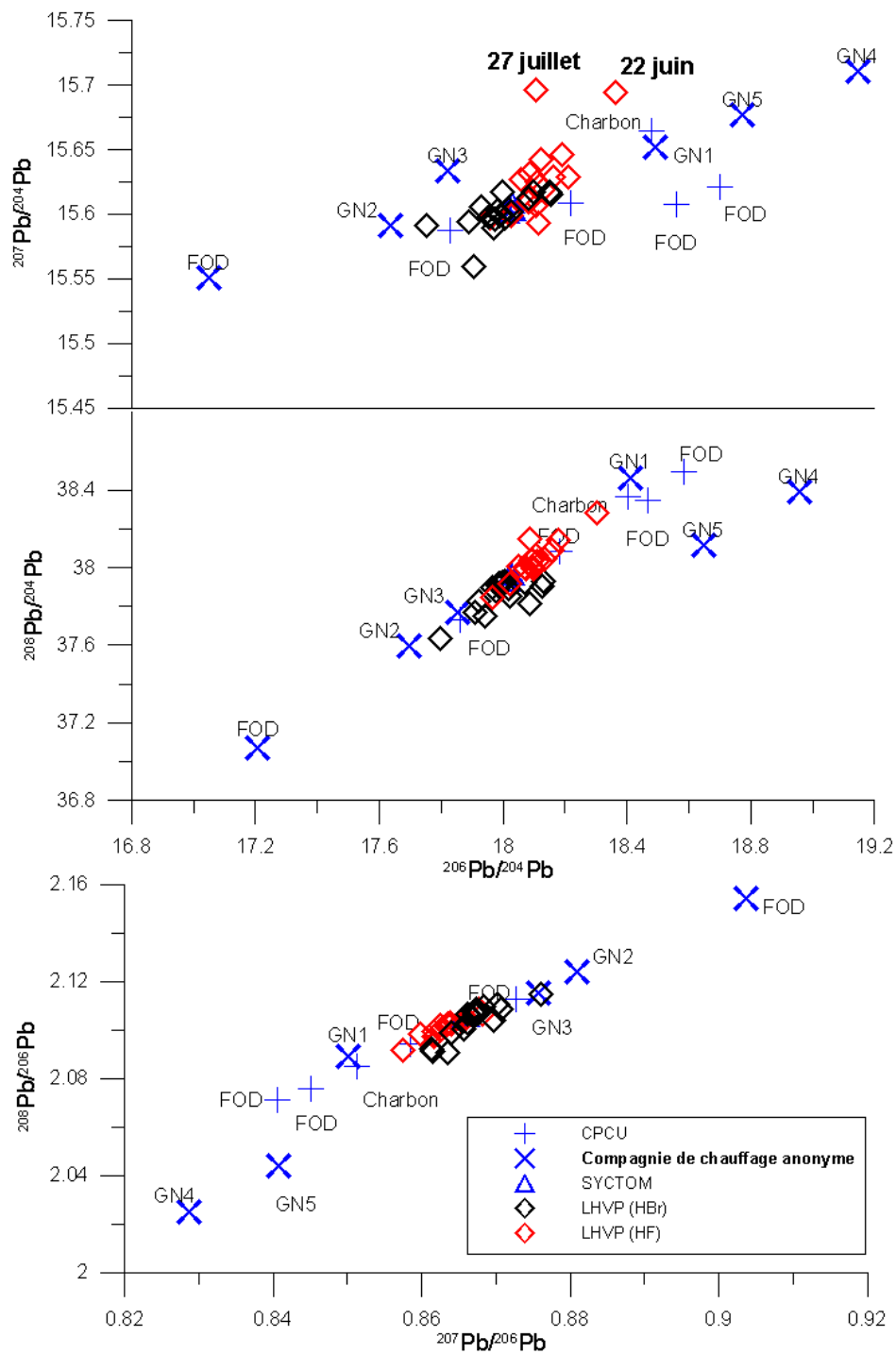


Figure 49. Contributions des sources fixes en PM10 vues au travers des rapports isotopiques du plomb : attaques acides HBr et HF (campagne d'été).

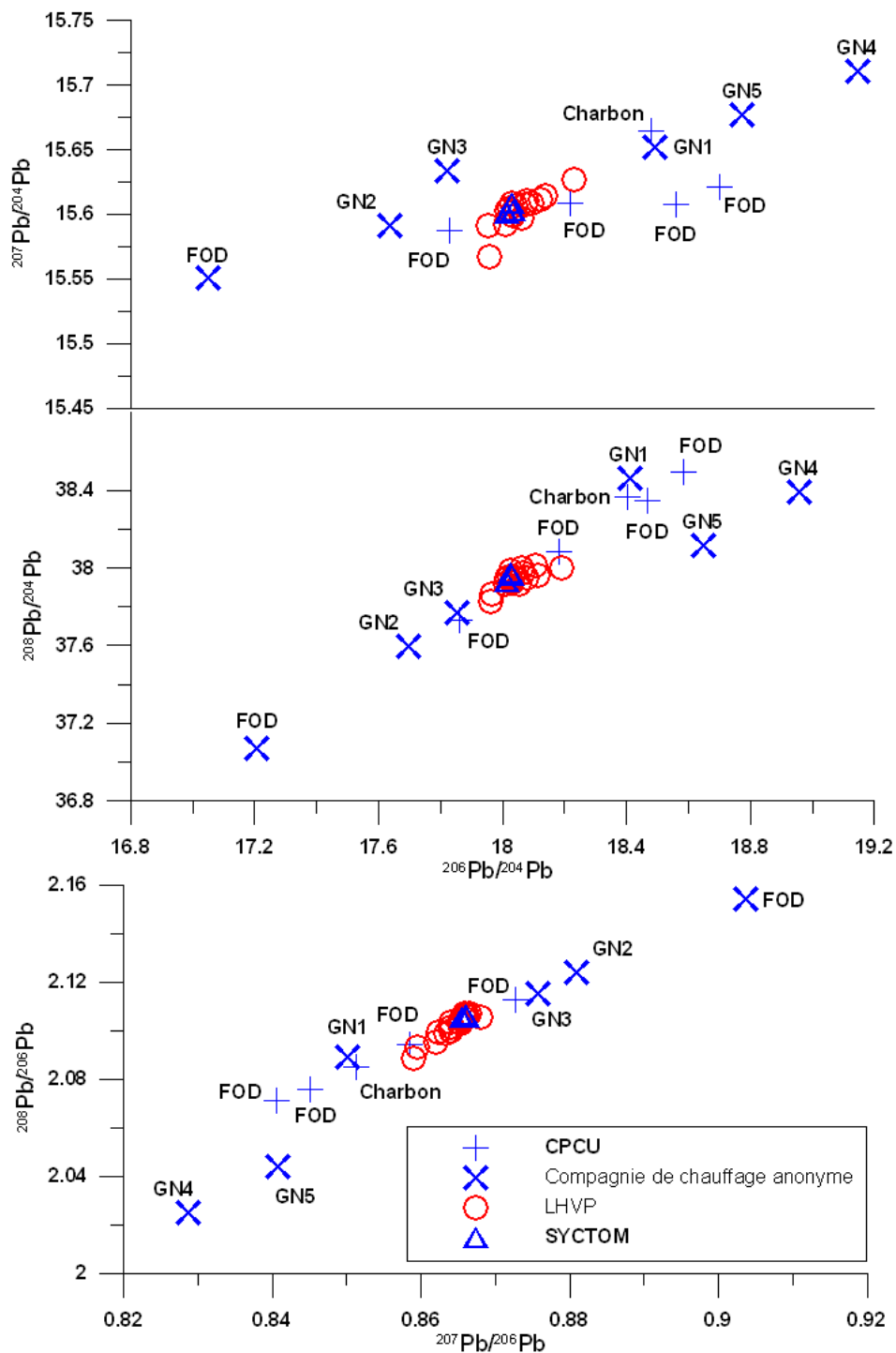


Figure 50. Contributions des sources fixes en PM10 vues au travers des rapports isotopiques du plomb (campagne d'hiver) : poussières totales.

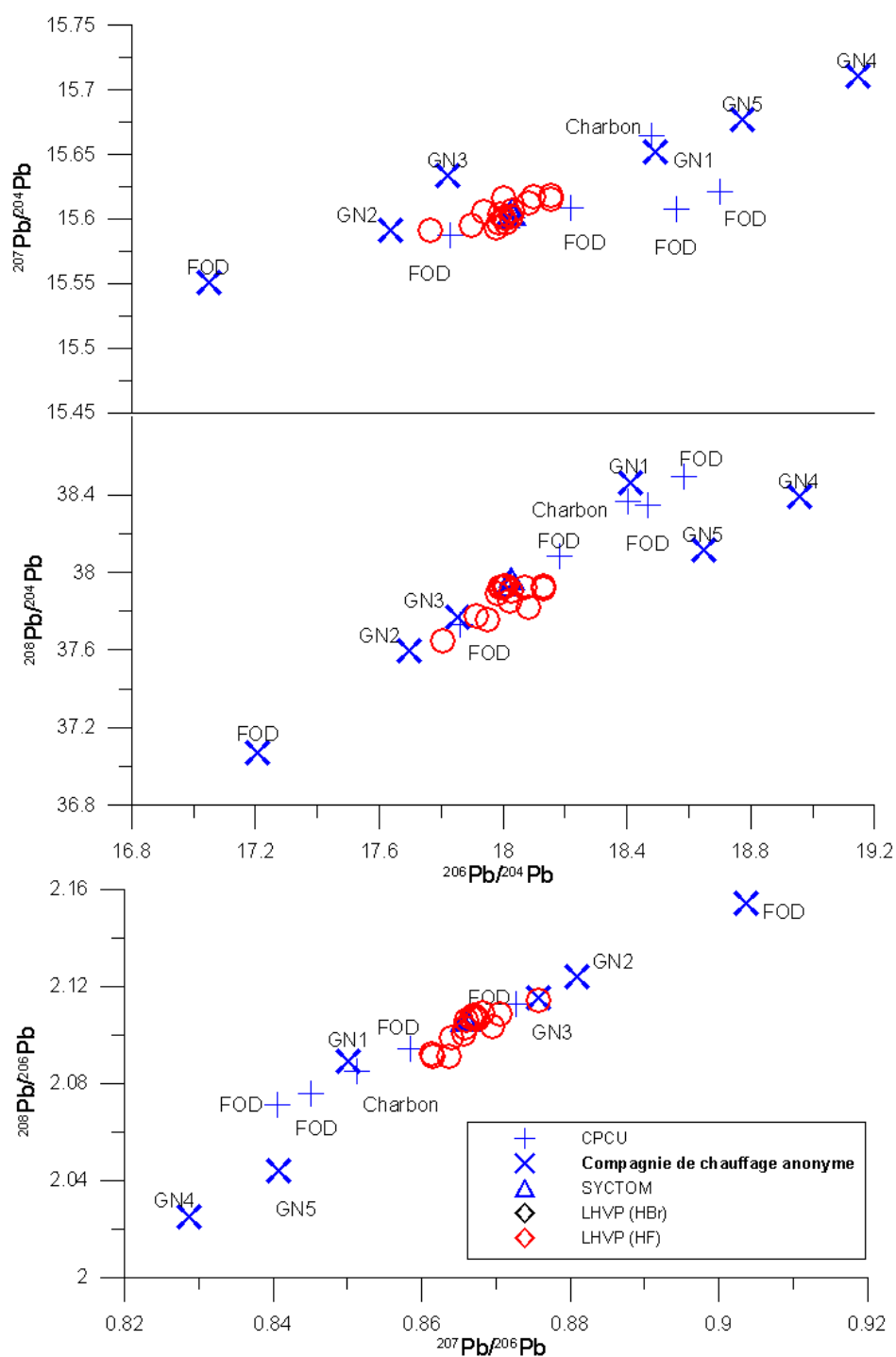


Figure 51. Contributions des sources fixes en PM10 vues au travers des rapports isotopiques du plomb (campagne d'été) : poussières totales.

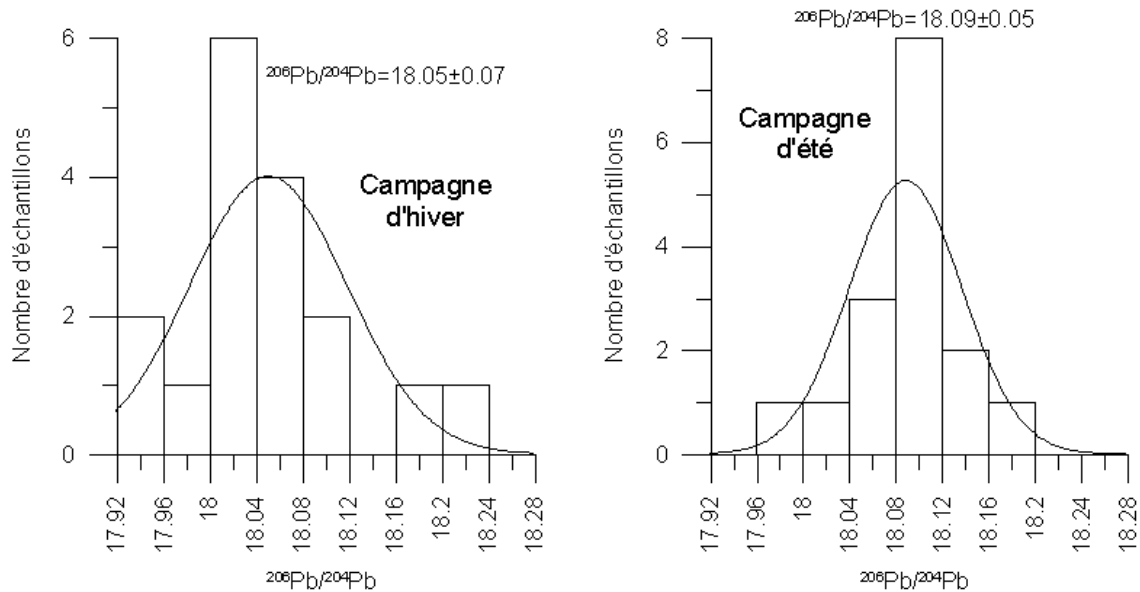


Figure 52. Comparaison des distributions des rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ entre les deux campagnes de prélèvement.

5.5 LES ISOTOPES DU STRONTIUM

L'étude des rapports isotopiques du strontium sur les rejets des sources fixes avait montré une très bonne discrimination (Figure 30). Les résultats des caractérisations isotopiques des échantillons d'air ambiant devraient donc permettre d'identifier de manière assez précise la ou les source(s) dominante(s) pour chaque prélèvement (Figure 53 et Figure 54). La première conclusion est que pour la majorité des échantillons, et quelle que soit la période de prélèvement, l'impact des rejets des chaufferies au charbon est négligeable.

Campagne d'hiver

Les échantillons prélevés en hiver (Figure 53) semblent se diviser en 3 catégories :

1. L'échantillon du 16 février : son rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ est très inférieur à la limite inférieure de la gamme mesurée sur les rejets de sources fixes. Son origine est à chercher ailleurs que parmi les sources fixes.
2. L'échantillon du 6 mars : son rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ est le plus radiogénique de ceux mesurés (i.e. le plus élevé). Sa position est proche des incinérateurs urbains, mais légèrement supérieure. Le pôle représenté par les chaufferies au gaz naturel 1 et 3 semble être hors de cause. L'échantillon pourrait s'expliquer par un mélange pondéré des chaufferies au fuel domestique et des incinérateurs urbains, et dans une moindre mesure des chaufferies gaz naturel (de type 2, 4 & 5). Mais son caractère radiogénique semble devoir aussi impliquer une très légère influence des rejets de chaufferies au charbon.

Le reste des échantillons : de part leurs positions sur le diagramme, ces prélèvements sont fortement influencés par les rejets d'incinérateurs urbains, ainsi que les chaufferies fonctionnant au fuel domestique. La contribution des chaufferies gaz naturel (types 2, 4 et 5) est non nulle, mais inférieure à celle des 2 autres sources.

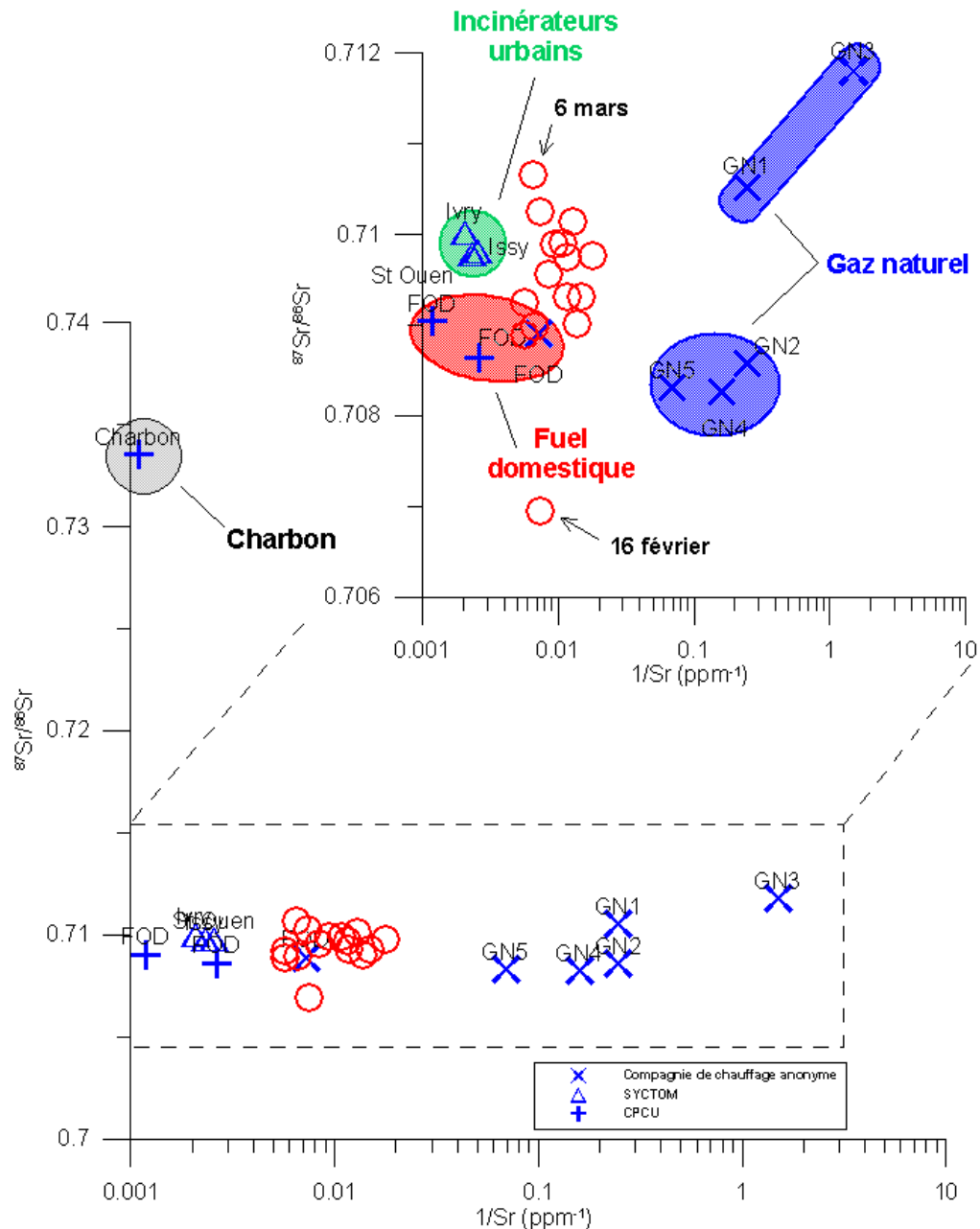


Figure 53. Contributions des sources fixes en PM_{10} vues par la systématique du strontium (campagne d'hiver).

Campagne d'été

Les échantillons de la campagne d'été (Figure 54) se placent dans un mélange binaire. En effet, aussi bien les chaufferies charbon, que celles utilisant du gaz naturel ne semblent pas avoir d'influence sur le budget en strontium des particules. Celui-ci est uniquement conditionnée par un mélange pondéré entre l'impact des chaufferies fonctionnement au fuel domestique et les rejets des incinérateurs urbains. Il est d'ailleurs possible d'observer des contributions supérieures à 90 % pour un de ces 2 pôles dans certains échantillons.

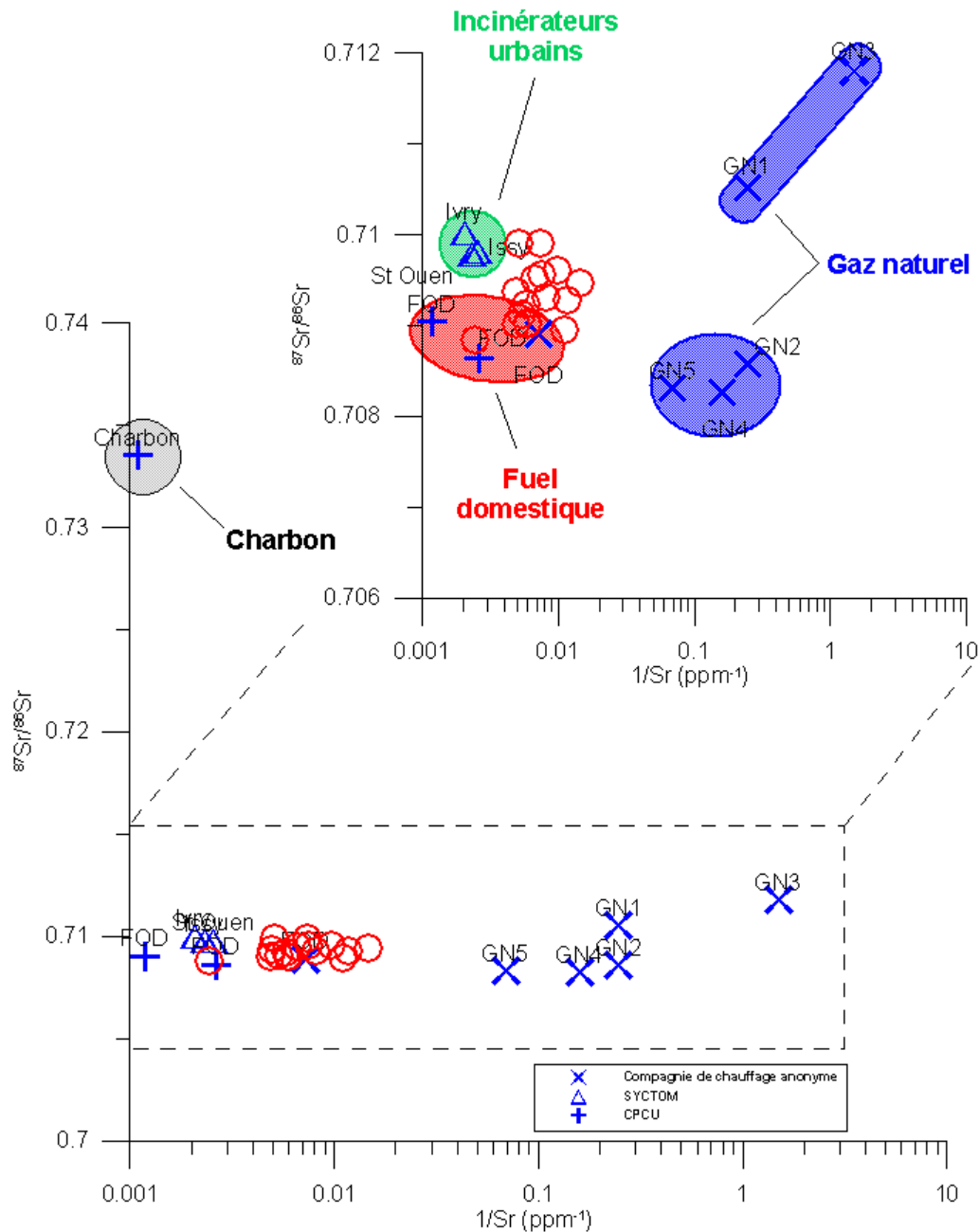


Figure 54. Contributions des sources fixes en PM_{10} vues par la systématique du strontium (campagne d'été).

L'utilisation de la systématique isotopique du strontium semble mettre en évidence un rôle négligeable pour les chaufferies au charbon et du parc gaz naturel (d'autant plus pour les chaufferies présentant des caractéristiques similaires aux échantillons GN1 et GN3). Le strontium semble être uniquement contrôlé par un mélange binaire entre les émissions des incinérateurs urbains et celles des chaufferies utilisant du fuel domestique. Ponctuellement l'influence non négligeable des émissions de chaufferies charbon ou d'un autre type de source (trafic automobile ?) peut être isotopiquement décelable.

Conclusions

Cette étude pionnière portant sur la caractérisation multi-isotopique à la fois des rejets des sources fixes à Paris, et de prélèvements d'air ambiant, permet d'apporter de nouvelles contraintes quant à l'origine des PM₁₀ dans l'atmosphère urbaine.

Les résultats obtenus sur les campagnes de prélèvement d'hiver et d'été conduit aux conclusions suivantes :

1. La caractérisation chimique, dans un premier temps, des rejets des sources fixes permet de mettre en évidence des différences nettes entre les différents types de sources.
2. L'apport des différentes systématiques isotopiques permet d'accentuer ces discriminations. Seuls les rapports isotopiques du plomb ne semblent pas permettre de les différencier de manière significative.
3. Les concentrations de PM₁₀ semblent à certaines périodes suivre de manière inversement proportionnelle la courbe de température de l'air ambiant. Plus il fait froid, plus les concentrations mesurées dans l'air sont élevées. Cette tendance penche en faveur d'une forte contribution des émissions de sources fixes en hiver.
4. L'ensemble des prélèvements atmosphériques a des caractéristiques multi-isotopiques compatibles avec celles des rejets des sources fixes. Ceci implique que les concentrations de PM₁₀ mesurées dans l'atmosphère parisienne, semble bien avoir une origine industrielle, et notamment issue des émissions des sources fixes à Paris.
5. Dans le détail, les traceurs isotopiques semblent se scinder en 3 catégories. A) Le carbone (traceur de la phase organique). Les résultats montrent une prépondérance des chaufferies au fuel domestique et gaz naturel (l'impact de ces dernières pouvant être moindre en terme de flux de particules) en hiver. L'impact des chaufferies au charbon et des incinérateurs urbains est très inférieur, seuls quelques échantillons montrant leurs influences respectives. En revanche, en été, la prédominance des rejets de chaufferies n'est plus absolue (ce qui est compréhensible étant donné l'arrêt de celles-ci). Certains échantillons montrent qu'il est alors possible de déceler l'impact des incinérateurs urbains, et surtout d'un autre type de source (i.e. n'appartenant pas à la classe des sources fixes), et qui pourrait correspondre au trafic automobile (cette hypothèse sera à vérifier lors de prochaines études). B) Le strontium et le plomb (traceurs de la phase inorganique). Les rapports isotopiques du plomb identifient clairement, tout au long de l'année, une origine industrielle (plutôt de type fuel domestique), tandis que ceux du strontium permettent une analyse plus fine. La majorité des échantillons se disperse entre les émissions des chaufferies au fuel domestique et les incinérateurs urbains (les apports d'un certain type de chaufferies au gaz naturel ne sont pas à exclure). L'échantillon du 6 mars semble aussi marqué par une légère contribution des rejets de chaufferies au charbon, tandis que celui du 16 février présente un rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ plus bas que l'ensemble des rejets de sources fixes, nécessitant l'intervention d'un autre type de source de pollution. C) Enfin l'azote qui semble fortement affecté par des processus secondaires (i.e. la dégradation des NO_x gazeux). Les $\delta^{15}\text{N}$ mesurés reflètent donc 2 processus différents : d'une part la signature isotopique de l'azote primaire émis directement par la source de pollution, et d'autre part la signature isotopique issue des différentes réactions physico-chimiques post-émission. Les isotopes mettent de plus en évidence que les processus de formation diffèrent entre l'été et l'hiver. Une étude plus

systématique de ces derniers devrait permettre à terme de déconvoluer le signal isotopique mesuré au final, et ainsi à partir d'une seule mesure d'obtenir 2 informations distinctes : d'une part l'origine de l'azote primaire et d'autre part l'origine de l'azote secondaire.

6. Cette potentielle différence d'origine entre les phases organique et inorganique des PM10 est renforcée par la comparaison des 2 systématiques isotopiques du carbone et du strontium. Par exemple, l'échantillon du 6 mars présente une signature isotopique en strontium de type charbon, alors que son $\delta^{13}\text{C}$ indique que ce n'est pas sa source majoritaire de pollution. De même l'échantillon du 13 mars a un $\delta^{13}\text{C}$ typique des chaufferies au charbon, alors que son rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ identifie les chaufferies au fuel domestique comme source principale de particules. Et cette tendance se confirme aussi au niveau de l'échantillon du 16 février. Seuls quelques échantillons, dont celui du 10 avril indiquent, aussi bien pour le carbone que pour le strontium, une origine identique (les incinérateurs urbains dans ce cas). Les phases organiques et inorganiques des particules peuvent donc avoir des origines différentes, chacune portant une signature isotopique qu'il est possible de déconvoluer séparément.
7. Les rapports isotopiques du plomb et du strontium, ainsi que les caractéristiques chimiques, indiquent qu'il existe une différence d'origine entre les phases extraites par attaque acide HBr et attaque acide HF, c'est-à-dire entre la partie inorganique intrinsèque de la particule et sa partie adsorbée (pouvant provenir de processus secondaires d'agglomération ou chimiques). Ceci est corroboré, dans les cas du plomb, par une hétérogénéité isotopique qui n'existe pas dans les émissions des sources fixes.

Les différentes systématiques isotopiques apparaissent d'ores et déjà comme de bons outils d'une part de discrimination des différents types de sources fixes, et d'autre part de traçage de l'origine de particules atmosphériques. De plus la multiplicité de ces traceurs nous permet d'apporter des contraintes non seulement sur la particule dans sa totalité, mais aussi de séparer l'origine de sa partie organique de celle de sa partie inorganique (dans le cas où les 2 origines ne sont pas identiques). L'apport des isotopes stables de l'azote est lui aussi doublement prometteur dans le sens où ils devraient permettre de tracer à la fois l'origine de l'azote primaire des particules atmosphériques, mais aussi l'origine de leur azote secondaire (en fait potentiellement l'origine des NOx gazeux atmosphériques).

Références

- AFNOR**, 1993. Carburants pour automobiles : essence sans plomb, Norme NF EN-228.
- Alary** R., Donati J. et H.Viellard, 1995, La pollution automobile à Paris : influence du trafic et des conditions météorologiques, *The Science of the Total Environment*, **169** : 53-61.
- Arrhenius** S., 1896, On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground, *Phylosophy Magazine*, **4** : 237-276.
- Arrhenius** S.A., 1903, *Lehrbuch der kosmischen physik*. Hirzel.
- Beaumont** V., Agrinier P., Javoy M. et Robert F., 1994. Determination of the CO contribution to the $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratio measured by mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, **66**, 2187-2189.
- Boubel** R.W., Fox D.L., Turner D.B. et Stern A.C., 1994, *Fundamentals of air pollution*. Academic Press.
- Boutron** C.F. et Patterson C.C., 1983. The occurrence of lead in antarctic recent snow, firn deposited over the last two centuries and prehistoric ice, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47**, 1355-1368.
- Boutron** C.F. et Patterson C.C., 1987. Relative levels of natural and anthropogenic lead in recent Antarctic snow, *Journal of Geophysical Research*, **92**, 8454-8464.
- Boutron** C.F., Gorlach U., Candelone J.P., Bolshov M.A. et Delmas R.J., 1991. Decrease on anthropogenic lead, cadmium and zinc in Greenland snow since the late 1960s, *Nature*, **353**, 153-156.
- Cachier** H., Buat-Ménard P., Fontugne M. et Rancher J., 1985, Source terms and source strengths of the carbonaceous aerosol in the Tropics, *Journal of Atmospheric Chemistry*, **3** : 469-489.
- Cachier** H., Buat-Ménard P. et Fontugne M., 1986, Long-range transport of continentally-derived particulate carbon in the marine atmosphere : evidence from stable carbon isotope studies, *Tellus*, **38B** : 161-177.
- Carbidenc** R., Carbonnier F., Cordonnier J., Legenti L. et Rizet M., 1994. Le plomb dans l'environnement, *TSM*, **2**, 64-69.
- Chamberlin** T.C., 1899, An attempt to frame a working hypothesis of the cause of glacial periods on an atmospheric basis, *Journal of Geology*, **7** : 667-751.
- Chesselet** R., Fontugne M., Buat-Ménard P., Ezat U. et Lambert C.E., 1981, The origin of particulate organic carbon in the marine atmosphere as indicated by its stable carbon isotopic composition, *Geophysical Research Letters*, **8** : 345-348.

Church T.M., Veron A., Patterson C.C., Settle D., Erel Y., Maring H.R. et Flegal A.R., 1990. Trace elements in the North Atlantic : shipboard results of precipitation and aerosols, *Global Biogeochemical Cycles*, **4**, 431-443.

Claes M., Gysels K. et Grieken R.V., 1998, Inorganic composition of atmospheric aerosols. In *Atmospheric Particles* , (ed. Grieken), pp. 96-136.

Cocherie A., Negrel Ph., Roy S. and Guerrot C. 1998- Direct determination of Pb/Pb isotopic ratios in rain water using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **13**, N° 9, 1069-1073.

Cossa D., Elbaz-Poulichet F., Gnassia-Barelli M. et Roméo M., 1993. Le plomb en milieu marin, *Biogéochimie et Ecotoxicologie*, Repère Océan. Ifremer, **3**, 1-37.

Court J.D., Goldsack R.J., Ferrari L.M. et Polach H.A., 1981, The use of carbon isotopes in identifying urban air particulate sources, *Clean Air*, **Feb. 1981** : 6-11.

Craig H., 1957, Isotopic Standards for Carbon and Oxygen and Correction Factors for Mass-Spectrometric Analysis of Carbon Dioxide, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **12** : 133-149.

Craig J., 1986. Handbook of environmental chemistry. The natural environment and the biogeochemical cycles (1-A), *Springer-Verlag ed.*

Cullis C.F. et Hirschler M.M., 1989, Man's emissions of carbon monoxide and hydrocarbons into the atmosphere, *Atmospheric Environment*, **23** : 1195-1203.

Dab W., 1998, Programme ERPURS : évaluation des risques de la pollution urbaine sur la santé. *ERPURS*, Paris, **157**, pp. 19-23.

Doe B.R. et Stacey J.S., 1974. The application of lead isotopes to the problem of ore genesis and ore prospect evaluation : a review, *Economy Geology*, **69**, 757-776.

Donati J., 1995, Teneurs en hydrocarbures aromatiques monocycliques dans l'air ambiant à Paris, *Pollution Atmosphérique*, **145** : 43-51.

Dor F., Moullec Y.L. et Festy B., 1995, Exposure of city residents to carbon monoxide and monocyclic aromatic hydrocarbons during commuting trips in the Paris metropolitan area, *Journal of the Air & Waste Management Association*, **45** : 103-110.

Fossi P., 1996. Les sources anthropiques de plomb dans « Métaux et Environnement », *Association Chimie-Écologie*. Sous-groupe Pb.

Friedli H., Lötscher H., Oeschger H., Siegenthaler U. et Stauffer B., 1986, Ice core record of the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of atmospheric CO_2 in the past two centuries, *Nature*, **324** : 237-238.

Friedli H., Siegenthaler U., Rauber D. et Oeschger H., 1987, Measurements of concentration, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of tropospheric carbon dioxide over Switzerland, *Tellus*, **39** : 80-88.

Graedel T.E., Bates T.S., A.F.Bouwman, Cunbold D., Dignon J., Fung I., Jacob D.J., Lamb B.K., Logan J.A., Marland G. *et al.*, 1993, A compilation of inventories of emissions to the atmosphere, *Global Biogeochemical Cycles*, **7** : 1-26.

Haagen-Smit A.J., 1952, Chemistry and physiology of Los Angeles smog, *Industrial and Engineering Chemistry*, **44** : 1342-1346.

Harrison R.M. et Cartney H.A.M., 1979, Some measurements of ambient air pollution arising from the manufacture of nitric acid and ammonium nitrate fertiliser, *Atmospheric Environment*, **13** : 1105-1120.

Harrison R.M., 1996, *Pollution, causes, effects and control*. Royal Society of Chemistry.

Hobbs P.V., Bowdle D.A. et Radke L.F., 1985, Particles in the lower troposphere over the high plains of the United States. 1. Size distributions, elemental compositions, and morphologies, *J. Climate Appl. Meteor.*, **24** : 1344-1356.

Hong S., Candelone J.P., Patterson C.C. et Boutron C.F., 1996. History of ancient copper smelting pollution during roman and medieval times recorded in Greenland ice, *Science*.

Inoue H. et Sugimura Y., 1985, The carbon isotopic ratio of atmospheric carbon dioxide at Tsukuba, Japan, *Journal of Atmospheric Chemistry*, **2** : 331-344.

Jeanicke R. et Schultz, L., 1993. Comprehensive study of physical and chemical properties of the surface aerosol in the Cape Verde Islands region, *Journal of Geophysical Research*, **83**, 3583-3599.

Junk G. et Svec H., 1958, The Absolute Abundance of the Nitrogen Isotopes in the Atmosphere and Compressed Gas from Various Sources, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **14** : 234-243.

Keeling C.D., 1958, The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural areas, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **13** : 322-334.

Keeling C.D., 1961, The concentration and isotopic abundances of carbon dioxide in rural and marine air, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **24** : 277-298.

Keeling C.D., 1973, Industrial production of carbon dioxide from fossil fuels and limestone, *Tellus*, **25** : 174-198.

Keeling C.D., Mook W.G. et Tans P.P., 1979, Recent trends in the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of atmospheric carbon dioxide, *Nature*, **277** : 121-122.

Keeling C.D., Bacastow R.B. et Tans P.P., 1980, Predicted shift in the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of atmospheric carbon dioxide, *Geophysical Research Letters*, **7** : 505-508.

Keeling C.D., Carter A.F. et Mook W.G., 1984, Seasonal, latitudinal variations in the abundance and isotopic ratios of atmospheric CO₂. 2. Results from oceanographic cruises in the tropical Pacific ocean, *Journal of Geophysical Research*, **89** : 4615-4628.

Keeling C.D., Bacastow R.B., Carter A.F., Piper S.C., Whorf T.P., Heimann M., Mook W.G. et Roeloffzen H., 1989, A three-dimensional model of atmospheric CO₂ transport based on observed winds : 1. Analysis of observational data. In *Aspects of climate variability in the Pacific and the Western Americas* , (ed. Peterson), pp. 165-236.

Keeling C.D., Whorf T.P., Wahlen M. et Plicht J.V.D., 1995, Interannual extremes in the rate of rise of atmospheric carbon dioxide since 1980, *Nature*, **375** : 666-670.

Kelly W.R. et Ondov J.M., 1990, A theoretical comparison between intentional elemental and isotopic atmospheric tracers, *Atmospheric Environment*, **24A** : 467-474.

Leuenberger M., Siegenthaler U. et Langway C.C., 1992, Carbon isotope composition of atmospheric CO₂ during the last ice age from an Antarctic ice core, *Nature*, **357** : 488-490.

Lipmann M. et Albert R.E., 1969, The effect of the particle size on the regional deposition of inhaled aerosols in the human respiratory tract, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **30** : 257-275.

Lipmann M. et Atshuler B., 1976, Regional deposition of aerosols. *Twentieth annual OHOLO biological conference*, Maalot, Israel.

Lipmann M., 1977, Regional deposition of particles in human respiratory tract. In *Handbook of physiology* , (ed. Lee, Falk et Murphy).

Mage D., Ozolins G., Peterson P., Webster A., Orthofer R., Vanderweerd V. et Gwynne M., 1996, Urban air pollution in megacities of the world, *Atmospheric Environment*, **30** : 681-686.

McLaren R., Singleton D.L., Lai J.Y.K., Khouw B., Singer E., Wu Z. et Niki H., 1996, Analysis of motor vehicle sources and their contribution to ambient hydrocarbon distributions at urban sites in Toronto during the southern Ontario oxidants study, *Atmospheric Environment*, **30** : 2219-2232.

Maring H., Settle, D.M., Buat-Menard P., Dulac F. et Patterson C.C., 1987. Stable lead isotope tracers of air mass trajectories in the Mediterranean region, *Nature*, **300**, 154-156.

Mariotti A., 1984. Natural ¹⁵N abundance measurements and atmospheric nitrogen standard calibration, *Nature*, 251-252.

Monna F., Lancelot J., Croudace I.W., Cundy A.B., Lewis J.T., 1997. Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the Southern United Kingdom: implications for Pb pollution sources in urban areas, *Environmental Science & Technology*, **31**, 2277-2286.

Mook W.G. et Hoek S.V.D., 1983, The N₂O correction in the carbon and oxygen isotopic analysis of atmospheric CO₂, *Isotope Geoscience*, **1** : 237-242.

Moore H., 1977, The isotopic composition of ammonia, nitrogen dioxide and nitrate in the atmosphere, *Atmospheric Environment*, **11** : 1239-1243.

Murozumi M., Chow T.J. et Patterson C.C., 1969. Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata, *Geochemica Cosmochemica Acta*, **33**, 1247-1294.

Newland L.W. et Daum K.A., 1986. Handbook of environmental chemistry. Anthropogenic compounds (3-B), *Springer-Verlag* ed.

Nriagu J.O. et Pacyna J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals, *Nature*, **333**, 134-139.

Patterson C.C. et Settle D.M., 1987a, Magnitude of lead flux to the atmosphere from volcanoes, *Geochemica Cosmochemica Acta*, **51** : 675-681.

Patterson C.C. et Settle D.M., 1987b, Review of data on eolian fluxes of industrial and natural lead to the lands and seas in remote regions on a global scale, *Marine Chemistry*, **22** : 137-162.

Person A., Laurent A.M., Moullec Y.L., Coviaux F. et Festy B., 1988, Exposition des citadins à la pollution atmosphérique en région Parisienne, *Pollution atmosphérique*, **120** : 401-410.

Petit D., 1977. Études sur la pollution de l'environnement par le Pb en Belgique. Les isotopes stables du plomb en tant qu'indicateurs de son origine, *Thèse de 3^{ème} cycle*, Université Libre de Bruxelles.

Piantone P., Bodéan F., Derie R. et Depelsenaire G., 2003. Monitoring the stabilization of solid waste incineration fly ash by phosphatation: mineralogical and balance approach, *Waste Management*, **23**, 225-243.

Pin C. et Bassin C., 1992. Evaluation of a strontium-specific extraction chromatographic method for isotopic analysis in geological materials, *Analytica Chimica Acta*, **269** : 249-255.

Rosman K.J.R., Chisolm W., Boutron C.F., Candelone J.P. et Hong S., 1990. Isotopic evidence to account for changes in the concentration of lead in Greenland snow between 1960 and 1988, *Geochemica Cosmochemica Acta*, **58**, 3265-3269.

Roy S., Négrel Ph., 2001. A Pb isotope and trace element study of rainwater from the Massif Central (France), *The Science of the Total Environment*, **277**, 225-239.

Russell R.D. et Farquhar R.M., 1960. Lead isotopes in geology, *Interscience Publishers*.

- Sallès** J., Janischewski J., Jaecker-Voirol A. et Martin B., 1996, Mobile source emission inventory model. Application to Paris area, *Atmospheric Environment*, **30** : 1965-1975.
- Schroeder** W.H., Dobson M., Kane D.M., Johnson N.D., 1987. Toxic trace elements associated with airborne particulate matter: a review, *Journal of the Air Pollution Control Association*, **37**, 1267-1285.
- Seinfeld** J.H., 1986, *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*. John Wiley & Sons.
- Seinfeld** J.H., 1989, Urban air pollution : state of the science, *Science*, **243** : 745-752.
- Seinfeld** J.H. et Pandis S.N., 1998, *Atmospheric chemistry and physics*. John Wiley & sons.
- Settle** D.M., Patterson C.C., Turekian K.K. et Cochran J.K., 1982. Lead precipitation fluxes at tropical oceanic sites determined from ^{210}Pb measurements, *Journal of Geophysical Research*, **87**, 8857-8869.
- Suttie** E.D. et Wolff E.W., 1992. Seasonal input of heavy metals to Antarctica snow, *Tellus*, **44B**, 351-357.
- Talbot** R.W. et Andren A.W., 1983. Relationships between Pb and ^{210}Pb in aerosol and precipitation at a semiremote site in Northern Wisconsin, *Journal of Geophysical Research*, **88**, C11.
- Tans** P.P., Berry J.A. et Keeling R.F., 1993, Oceanic $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ observations : a new window on ocean CO_2 uptake, *Global Biogeochemical Cycles*, **7** : 353-368.
- Tremillon** B., 1965. Les séparations par les résines échangeuses d'ion, *Gauthier-Villars ed.*
- Veron** A., Church, T.M., Patterson C.C., Erel Y. et Merrill J.T., 1992. Continental origin and industrial sources of trace metals in the Northwestern Atlantic troposphere, *Journal of Atmospheric Chemistry*, **14**, 339-351.
- Wall** S.M., John W. et Ondo J.L., 1988, Measurement of aerosol size distributions for nitrate and major ionic species, *Atmospheric Environment*, **22** : 1649-1656.
- White** W.M., Albarède F. and Télouk Ph., 2000. High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS, *Chemical. Geology*, **167**, 257-270.
- Widory** D., 1999. Étude de la pollution urbaine à l'aide des isotopes du carbone et de l'azote, Thèse, Université Paris 7 – IPGP.
- Widory** D., 2001. Isotopes composition of PM10 in the atmosphere of Paris, *Proceedings of 10th international symposium "Transport and Air Pollution"-Boulder, Colorado*, 121-128.

Young J.R., 1959. Interaction of oxygen with incandescent filaments, *Journal of Applied Geophysics*, **30**, 1671-1673.



**Centre scientifique et technique
Service ANA/ISO**

3, avenue Claude-Guillemin
BP 6009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 33 (0)2 38 64 34 34