

# Les métaux dans les particules atmosphériques : les isotopes peuvent-ils aider à discriminer les pôles d'émission potentiels ?

## Metals in atmospheric particles: can isotopes help discriminate potential sources?

David WIDORY<sup>1</sup>, Emmanuelle PETELET-GIRAUD<sup>1</sup>, Olivier Le BIHAN<sup>2</sup>, Yvon Le MOULLEC<sup>3</sup>, Christophe QUETEL<sup>4</sup>, James SNELL<sup>4</sup>, Marleen Van BOCXSTAELE<sup>4</sup>, Audrey HURE<sup>5</sup>, Evelyne CANARD<sup>5</sup>, Eric JOOS<sup>6</sup>, Laurent FORTI<sup>7</sup>, Tom BULLEN<sup>8</sup>, Tom JOHNSON<sup>9</sup>, Emmanuel FIANI<sup>10</sup>

### Résumé

L'étude de la pollution atmosphérique par les aérosols intègre des questionnements scientifiques nés de problématiques à la fois locales (qualité de l'air, impacts sur la santé) et globales (apports de contaminants aux écosystèmes, impact sur l'évolution du climat). Les particules fines, en particulier les PM<sub>2,5</sub>, constituent une priorité des pouvoirs publics, à l'échelle Européenne, ainsi qu'au niveau Français, à la suite du Grenelle de l'Environnement. Leur rôle en tant que vecteurs, entre autres, de métaux lourds potentiellement toxiques (tels que le plomb ou le cadmium) n'est étudié que depuis relativement peu de temps. Cet article montre que l'utilisation récente des isotopes de ces métaux, mercure, cadmium et zinc, s'avère un bon outil de discrimination des principaux pôles d'émission de particules. Ceci ouvre alors la porte pour leur application en tant qu'outils de traçage des sources de pollution atmosphérique particulaire.

### Mots clés

Matière particulaire. Isotopes. Plomb. Cadmium. Zinc. Mercure. Chrome.

### Abstract

The study of atmospheric pollution by the aerosols includes scientific questions, resulting from both local (air quality, health impacts) and global (contaminant inputs into ecosystems, impact on global change) problems. The fine particles, especially PM<sub>2,5</sub>, represent a major objective for authorities, at the European scale, as well as at the French one, following the Grenelle Environment Forum. Their role as vectors of potentially toxic heavy metals (such as lead or cadmium) has only been studied since relatively recently. This article shows that the recent use of metal isotope systematics, mercury, cadmium and zinc, proves to be a reliable discrimination tool for tracking pollution sources of atmospheric particles. This will ultimately open the door for the application of these isotope systematics as tracers of sources of particulate atmospheric pollution.

### Keywords

Particulate matter. Isotopes. Lead. Cadmium. Zinc. Mercury. Chromium.

1. BRGM – 3, avenue Claude Guillemin – BP 6009 – 45060 Orléans Cedex 2 – E-mail : [d.widory@brgm.fr](mailto:d.widory@brgm.fr)

2. INERIS – Parc Technologique ALATA – 60550 Verneuil-en-Halatte.

3. LHVP – 11, rue George Eastman – 75013 Paris.

4. JRC-IRMM – Retieseweg 111 – 2440 Geel – Belgique.

5. SYCTOM – 57, boulevard de Sébastopol – 75001 Paris.

6. EDF – Cap Ampere Atrium – 1, place Pleyel – 93282 Saint-Denis Cedex.

7. IFP – 1 & 4, avenue de Bois-Préau – 92852 Rueil-Malmaison.

8. USGS – 345, Middlefield Rd – Menlo Parks – Ca 94025 – USA.

9. U. of Illinois, –1301 W. Green St. – Urbana, Il 61801 – USA.

10. ADEME – 20, avenue du Grésillé – BP 90406 – 49004 Angers Cedex 01.

## Les isotopes

Contrairement aux propriétés chimiques liées au cortège électronique des atomes, 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 : i) l'importante différence de masse relative conduit ses isotopes à des comportements physiques différents, ii) le degré d'oxydation varie et iii) l'isotope lourd est assez abondant pour être quantifié.

Les fractionnements isotopiques sont de deux types : i) cinétique, apparaissant lorsque la vitesse des réactions chimiques dépend de la masse atomique dans une des espèces réactives, ce qui est le cas des réactions unidirectionnelles, et ii) à l'équilibre, au sens thermodynamique du terme. Il n'existe pas de changement chimique du système, mais une redistribution isotopique entre les différentes phases, ou molécules individuelles.

Les compositions isotopiques en cadmium, zinc et mercure (notées  $\delta^{114}\text{Cd}$ ,  $\delta^{66}\text{Zn}$ ,  $\delta^{202}\text{Hg}$ ), de manière simplifiée, représentent l'écart normalisé du rapport  $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$  ( $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ ,  $^{202}\text{Hg}/^{200}\text{Hg}$ ) dans l'échantillon par rapport à un standard international (*Johnson-Matthey Company* pour le cadmium et le zinc, et SRM3133 pour le mercure). Les compositions isotopiques respectives sont exprimées en ‰ (pour mil) et sont définies par :

$$\delta^{114}\text{Cd} (\text{‰}) = \left[ \frac{\left( \frac{^{114}\text{Cd}}{^{110}\text{Cd}} \right)_{\text{échantillon}} - \left( \frac{^{114}\text{Cd}}{^{110}\text{Cd}} \right)_{\text{JMC}}}{\left( \frac{^{114}\text{Cd}}{^{110}\text{Cd}} \right)_{\text{JMC}}} \right]$$

$$\times 10^3 \ \& \ \delta^{66}\text{Zn} (\text{‰}) = \left[ \frac{\left( \frac{^{66}\text{Zn}}{^{64}\text{Zn}} \right)_{\text{échantillon}} - \left( \frac{^{66}\text{Zn}}{^{64}\text{Zn}} \right)_{\text{JMC}}}{\left( \frac{^{66}\text{Zn}}{^{64}\text{Zn}} \right)_{\text{JMC}}} \right]$$

$$\times 10^3 \ \& \ \delta^{202}\text{Hg} (\text{‰}) = \left[ \frac{\left( \frac{^{202}\text{Hg}}{^{200}\text{Hg}} \right)_{\text{échantillon}} - \left( \frac{^{202}\text{Hg}}{^{200}\text{Hg}} \right)_{\text{SRM 3133}}}{\left( \frac{^{202}\text{Hg}}{^{200}\text{Hg}} \right)_{\text{SRM 3133}}} \right] \times 10^3$$

Les valeurs des compositions peuvent, par définition, être positives ou négatives (ou nulles pour un échantillon ayant un rapport isotopique  $^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ ,  $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$  ou  $^{202}\text{Hg}/^{200}\text{Hg}$  strictement identique au standard considéré.

## 1. Introduction

Les particules fines, en particulier la fraction fine  $\text{PM}_{2,5}$ , constituent une priorité des pouvoirs publics. Au niveau international, le Protocole de Göteborg (CEE-NU) devrait comporter d'ici 2012 des obligations contraignantes en matière de  $\text{PM}_{2,5}$ . Sur la base des mêmes constats en termes d'impacts sanitaires, l'Union européenne a retenu les  $\text{PM}_{2,5}$  comme une priorité dans sa stratégie thématique sur l'air (2005). En France, l'engagement n° 150 du Grenelle de l'environnement fixe des objectifs particulièrement ambitieux en termes de concentration de  $\text{PM}_{2,5}$  à atteindre dans l'air ambiant. Cet engagement a été retranscrit dans le Plan particules intégré dans le Plan National Santé Environnement 2 (PNSE 2) qui a été rendu public en juin 2009.

Les études isotopiques pionnières concernant la pollution atmosphérique particulaire l'ont été sur les isotopes du plomb. Les analyses, effectuées par *Thermal Ionisation Mass Spectrometer* (TIMS), dans l'atmosphère ont connu un réel succès [e.g. Petit, 1977, Monna *et al.*, 1997]. Des travaux importants ont porté 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, 1987 ; Suttie et Wolff, 1992 ; Rosman *et al.*, 1990 ; Hong *et al.*, 1996], confirmant ainsi les perturbations anthropiques multi-élémentaires de ces milieux. Dès le début des années 90, une légère décroissance des quantités de plomb déposées annuellement sur ces lieux semble apparaître dans les couches superficielles des glaces [Boutron *et al.*, 1987], en 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 ; 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 il est possible d'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].

Le développement récent des nouveaux spectromètres de masse à source plasma et multi-collection (ICP-MS-MC) a permis d'accéder à la mesure des compositions isotopiques de toute une série d'éléments de transition tels que Fe, Cr, Zn, Cu, Mo, Cd ou encore Hg. Parmi tous ces éléments, Cd, Zn et Hg sont d'un intérêt tout particulier, puisqu'il s'agit de métaux lourds hautement toxiques.

Leurs températures d'ébullition relativement basses, Zn (420 °C), Cd (767 °C) et Hg (357 °C) et le grand écart de masses entre leurs différents isotopes (4, 10 et 8 masses pour Zn, Cd et Hg, respectivement) permettent de penser qu'il existe des fractionnements isotopiques significatifs lors de tout processus industriel impliquant de hautes températures : incinération d'ordures ménagères, combustion de combustible fossile, transports, production minérale (ciment, verre), production de métaux, combustion du bois, raffinage de pétrole, chimie...

Très peu d'études ont jusqu'à présent été menées sur les systématiques isotopiques du cadmium [e.g. Wombacher *et al.*, 2004 ; Cloquet *et al.*, 2006], du mercure [e.g. Ghosh *et al.*, 2008 ; Biswas *et al.*, 2008 ; Foucher *et al.*, 2009] et du zinc [e.g. Luck *et al.*, 1999 ; Dolgoplova *et al.*, 2006] dans le domaine de la pollution atmosphérique. Les plus récentes, portant sur divers matériaux naturels, semblent montrer une gamme de compositions isotopiques variant sur une gamme restreinte de 2 ‰, mais tout de même suffisante pour pouvoir discriminer différentes sources aux précisions auxquelles l'ICPMS-MC permet d'accéder.

Cet article se propose donc, à travers la revue des systématiques isotopiques du cadmium (Cd), du zinc (Zn) et du mercure (Hg), d'étudier la possibilité d'utiliser ces dernières comme outils de discrimination des principaux pôles contribuant aux concentrations de métaux (et au final de particules) dans l'atmosphère urbaine ambiante. Les isotopes du chrome (Cr) seront évoqués en perspective.

## 2. Matériel et méthodes

Les échantillons discutés ici incluent les émissions particulières issues des émetteurs suivants : i) trafic automobile (moteurs diesel utilisant du gazole, ou certains carburants alternatifs tels que l'aquazole et le diester 30 %), ii) installations de chauffage (gaz naturel (GN) et fioul domestique (FOD)), iii) centrales électriques thermiques (charbons et cendres issues de la combustion de ces derniers, et iv) incinérateurs d'ordures ménagères (UIOM ; prélèvements de deux types, effectués à la fois à l'émission, mais aussi au niveau des électrofiltres). Il est à noter que ceux-ci ne représentent pas la totalité des émetteurs, mais font partie de ceux régulièrement rencontrés en atmosphère urbaine. Quand cela est possible, les données issues de la littérature sont aussi discutées.

Les prélèvements sur les sources mobiles d'émission sont obtenus sur des bancs moteurs équipés de tunnels à dilution. Le tunnel à dilution permet, par réinjection d'air dans les gaz d'échappement, d'empêcher la condensation sur le filtre de prélèvement de l'eau formée par la combustion, et ainsi d'éviter un déchirement de ce dernier. Un échantillonnage typique s'effectue à un régime voisin de 2 000 tours.min<sup>-1</sup> pendant une période de 9 minutes. Pour les sources fixes de combustion, les prélève-

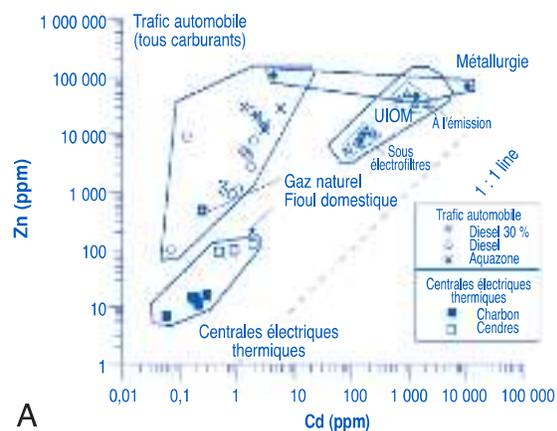
ments sont soit effectués par un organisme compétent (type APPAVE) ou bien effectués par grattage des dépôts, environ un mètre en aval de la chambre de combustion. Pour les centrales électriques thermiques, les prélèvements de cendres sont effectués par un organisme compétent (et lorsqu'ils sont disponibles, les échantillons de charbon correspondants sont aussi prélevés pour une caractérisation multi-isotopique). Enfin, les prélèvements d'émission d'incinération urbaine sont effectués au niveau des trémies électrostatiques par simple collection des cendres de combustion et à l'émission par un organisme compétent (type APPAVE).

Les analyses des concentrations en Cd, Zn sont réalisées par ICPMS (VG PQ3) après évaporation à sec puis reprise en milieu nitrique. Les analyses de concentration en mercure sont réalisées par absorption atomique vapeur froide suivant la norme NF EN 1483. Pour des concentrations faibles, les solutions de minéralisation peuvent être analysées par fluorescence atomique suivant la norme NF EN 13506.

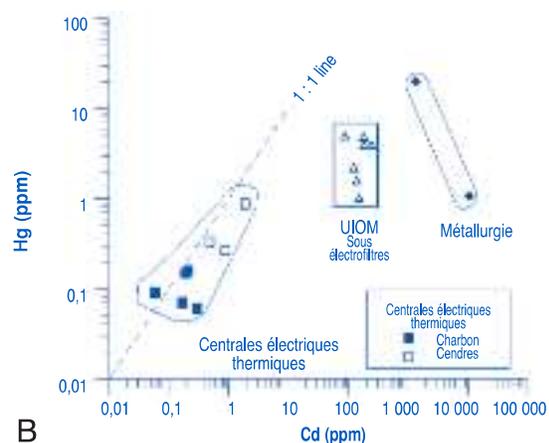
Les rapports isotopiques du mercure mesurés à l'Université de l'Illinois (USA) l'ont été par la méthode du double traceur isotopique (« double spike »), afin de corriger le biais de masse instrumental [Mead & Johnson, 2010]. Les échantillons ont été dissous dans de l'eau régale pendant toute une nuit à 80 °C. Le « double spike », contenant du <sup>196</sup>Hg et du <sup>204</sup>Hg, est alors ajouté. Les échantillons sont alors analysés, à l'exception de ceux contenant une faible concentration de mercure, qui nécessitent une pré-concentration par extraction sur des colonnes de résines échangeuses d'ions. Pour les rapports isotopiques du mercure mesurés par le JRC-IRMM (Belgique), la minéralisation est effectuée en système micro-ondes fermé et en milieu eau régale (HNO<sub>3</sub>-HCl). Dans les deux laboratoires, l'analyse isotopique est effectuée sur un Nu Plasma HR MC-ICPMS. La précision obtenue est de 0,1 ‰ pour l'Université de l'Illinois et 0,3 ‰ pour le JRC-IRMM, pour chaque rapport isotopique rapporté.

## 3. Discussion

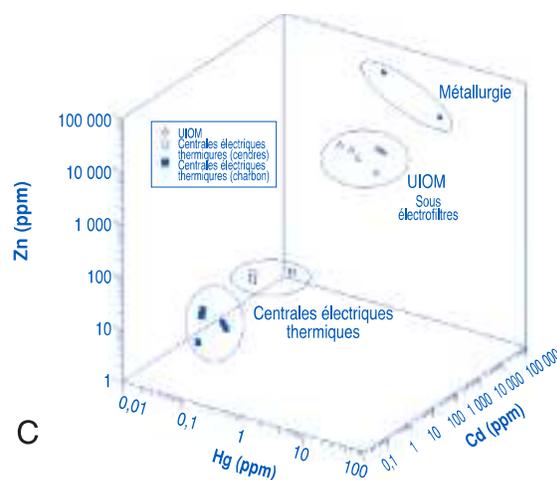
La caractérisation chimique des échantillons prélevés indique que, à l'exception du mercure dans les émissions particulières du trafic automobile (dont les concentrations s'avèrent inférieures au seuil de détection de 25 ppb), l'ensemble des métaux considérés (Cd, Zn et Hg) est présent dans les différents types d'émissions particulières. La Figure 1A montre que sur la simple base des concentrations en Cd et Zn des différents types d'échantillons analysés, il est déjà possible de discriminer certaines familles de pôles d'émission de particules. Les émissions particulières des centrales électriques thermiques sont caractérisées par les plus faibles teneurs en Cd et Zn (il est à noter que le processus de combustion induit un fort enrichissement, à la fois en Cd et en Zn, entre le combustible de départ et les cendres produites).



A



B



C

Figure 1.

Caractérisation chimique des principaux pôles d'émission de particules atmosphériques. A) Concentrations en cadmium et zinc. B) Concentrations en cadmium et mercure. C) représentation en 3D. À noter que dans le cas des prélèvements dans les centrales électriques thermiques, le combustible et les cendres de combustion ont été caractérisés.

Chemical characterisation of the major sources of atmospheric particles. A) Cadmium and zinc concentrations. B) Cadmium and mercury concentrations. C) 3D-plot. Note that for coal-fired power plants, both the combustible and ashes were characterised.

À l'inverse les émissions des UIOM présentent les plus fortes concentrations couplées en Cd et Zn. Les émissions particulaires du trafic automobile ont des teneurs massiques en Cd relativement faibles (< 10 ppm), mais présentent une large gamme de concentrations en Zn (100 ppm – 2 %), dont généralement les plus hautes valeurs mesurées. Les émissions de la métallurgie se caractérisent par de très fortes concentrations en Zn (de l'ordre de 105 ppm), couplées à une large gamme de concentrations en Cd (4 ppm – 1 %). Les émissions des chaufferies se scindent en deux groupes : i) les chaufferies fonctionnant au gaz naturel (GN), et dont les caractéristiques sont similaires à celles du trafic automobile (relativement enrichi en Zn, avec une faible concentration en Cd), et ii) les chaufferies fonctionnant au fioul domestique (FOD), et dont les caractéristiques sont similaires à celles des centrales électriques thermiques (relativement faibles concentrations en Cd et Zn). La Figure 1B présente les concentrations en Cd et Hg pour les mêmes échantillons (les émissions du trafic automobile n'apparaissent plus, ayant leurs concentrations en Hg inférieures au seuil de détection de 25 ppb). De nouveau il est possible de discriminer différentes familles d'émetteurs : i) les émissions des centrales électriques thermiques (faibles concentrations en Cd et Hg), ii) les émissions de la métallurgie (fortes concentrations en Hg et Cd), et iii) les émissions des UIOM (fortes concentrations en Hg et concentrations intermédiaires en Cd). La représentation en trois dimensions des concentrations en Cd, Hg et Zn (Figure 1C) accentue ce pouvoir de différenciation entre les différents émetteurs (mais ne permet pas de prendre en compte les émissions du trafic automobile).

L'étude des concentrations en métaux des particules émises par les principaux pôles d'émission particulaire met en avant qu'une discrimination est d'ores et déjà possible. La suite de la discussion s'attache à évaluer si le couplage avec les compositions isotopiques correspondantes pourraient permettre d'affiner cette différenciation.

La Figure 2 rapporte les variations de concentrations et compositions isotopiques ( $\delta^{114}\text{Cd}$ ) en cadmium dans les particules à l'émission. Les compositions isotopiques montrent une large gamme de valeurs, de -0,7 à 0,8 ‰. Au sein de cette gamme il est possible de différencier plusieurs groupes au sein des sources fixes : i) la métallurgie et les chaufferies au gaz naturel, avec les  $\delta^{114}\text{Cd}$  les plus bas, ii) les UIOM et les chaufferies au FOD, avec les  $\delta^{114}\text{Cd}$  et iii) les centrales électriques thermiques, présentant des valeurs de  $\delta^{114}\text{Cd}$  intermédiaires (seules les compositions isotopiques des cendres ont pu être mesurées, les concentrations dans les charbons, inférieures à 0,4 ppm, étant trop faibles pour une analyse isotopique précise). La gamme mesurée dans les émissions du trafic automobile est la plus large, couvrant l'ensemble des autres types d'émetteurs. Lorsque les compositions isotopiques sont ( $\delta^{114}\text{Cd}$ ) couplées aux concentrations élémentaires correspondantes, il est néanmoins possible de discriminer trois

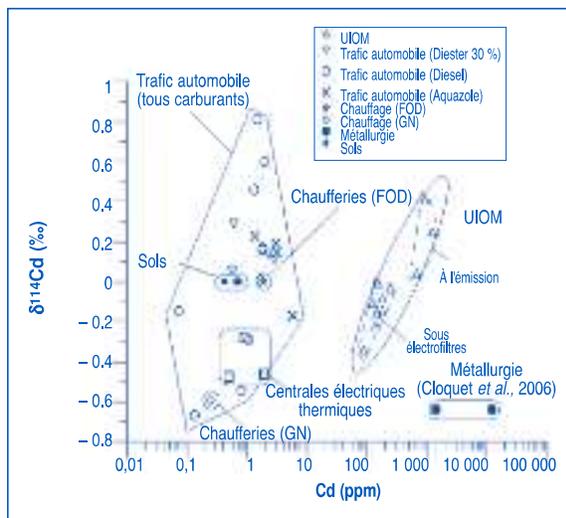


Figure 2.

Concentrations et compositions isotopiques ( $\delta^{114}\text{Cd}$ ) des particules des principaux pôles d'émission.

Concentrations and isotope compositions ( $\delta^{114}\text{Cd}$ ) of particles from the major emission sources.

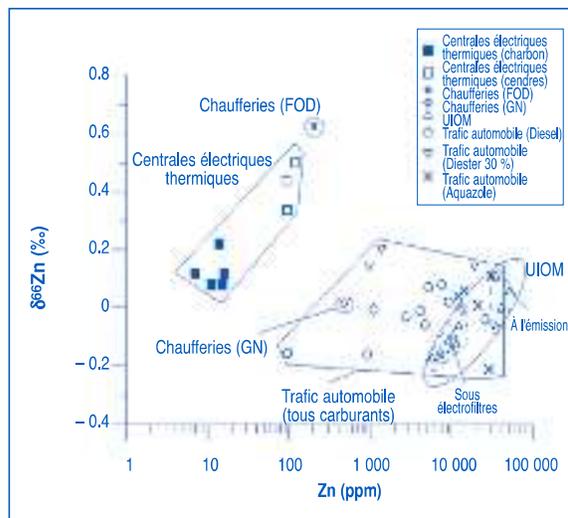


Figure 3.

Concentrations et compositions isotopiques ( $\delta^{66}\text{Zn}$ ) des particules des principaux pôles d'émission.

Concentrations and isotope compositions ( $\delta^{66}\text{Zn}$ ) of particles from the major emission sources.

grands groupes de pôles d'émission de cadmium atmosphérique : i) les émissions de la métallurgie ( $\delta^{114}\text{Cd}$  bas, centrés autour de  $-0,7$  ‰ ; fortes concentrations en Cd,  $> 1\,000$  ppm), ii) les émissions des UIOM ( $-0,4 < \delta^{114}\text{Cd} < 0,5$  ‰ ; concentrations en Cd intermédiaires, entre 100 et 1 000 ppm), et iii) les émissions du trafic automobile, des chaudières et des centrales électriques thermiques ( $-0,8 < \delta^{114}\text{Cd} < 0,8$  ‰ ; faibles concentrations en Cd,  $< 10$  ppm). Tout comme les isotopes du cadmium, ceux du zinc ( $\delta^{66}\text{Zn}$ ) montrent une large gamme de valeurs sur l'ensemble des échantillons analysés (Figure 3), allant de  $-0,2$  à  $0,6$  ‰. Au sein de cette gamme, les émissions des chaudières au FOD se caractérisent par les  $\delta^{66}\text{Zn}$  les plus élevés (autour de  $0,6$  ‰). Les émissions des centrales électriques thermiques ont des  $\delta^{66}\text{Zn}$  toujours positifs, compris entre  $0,1$  et  $0,5$  ‰. L'étude des concentrations avait montré un enrichissement des concentrations en zinc lors de la combustion (Figures 1A & C), la Figure 3 montre que celui-ci s'accompagne aussi d'un enrichissement significatif en isotope lourd ( $^{66}\text{Zn}$ ), et donc de valeurs de  $\delta^{66}\text{Zn}$  plus élevées dans les cendres de combustion. Les émissions du trafic automobile, des chaudières GN et des UIOM présentent les  $\delta^{66}\text{Zn}$  les plus bas (et majoritairement négatifs),  $< 0,2$  ‰. Le couplage avec les concentrations confirme cette discrimination entre : i) les chaudières FOD, ii) les centrales électriques thermiques, et iii) une famille formée par les émissions des UIOM, du trafic automobile et des chaudières GN.

Les variations couplées des concentrations en métaux et de leurs compositions isotopiques dans les particules ont prouvé leur pouvoir discriminant ; la Figure 4 montre que l'approche multi-isotopique (i.e. couplage des compositions isotopiques en cadmium et zinc ;  $\delta^{114}\text{Cd}$  vs.  $\delta^{66}\text{Zn}$ ) accroît cette tendance. Il est alors possible de différencier, sans ambiguïté,

les émissions des chaudières FOD, de celles des chaudières GN, ainsi que de celles des centrales électriques thermiques. Enfin, l'ensemble de ces trois types d'émetteurs a des émissions qui présentent des caractéristiques distinctes de celles du trafic automobile et des UIOM (qui forment un groupe compact, ayant des  $\delta^{66}\text{Zn}$  faibles, compris entre  $0,2$  et  $-0,2$  ‰, associés à des valeurs de  $\delta^{114}\text{Cd}$  pouvant être fortes, comprises entre  $-0,6$  et  $0,8$  ‰). Au sein de ce groupe, les  $\delta^{66}\text{Zn}$  et  $\delta^{114}\text{Cd}$  ne semblent pas être contrôlés par le type de carburant utilisé par le trafic automobile.

Les émissions particulières de mercure, en particulier celles des centrales à charbon mais aussi des incinérateurs, sont essentiellement sous forme gazeuse (80 à 90 %). Une fois dans l'atmosphère, une partie significative du mercure gazeux émis sous forme  $\text{Hg}^{2+}$ , qui est soluble et peut aussi s'adsorber, peut se retrouver assez vite (après un transport atmosphérique de moins de 500 à 1 000 km), dans l'aérosol ambiant. Quant au mercure présent sous forme  $\text{Hg}_0$  (mercure élémentaire), il peut voyager sur des milliers de kilomètres. Sa très faible réactivité et sa très faible solubilité font qu'il faut beaucoup de temps pour qu'il s'oxyde en  $\text{Hg}^{2+}$  (en particulier dans les gouttelettes de nuages) avant de se retrouver dans la phase aérosol. La Figure 5 montre qu'il est néanmoins possible de mesurer les rapports isotopiques du mercure dans l'aérosol. Seules les émissions particulières du trafic automobile (quel que soit le type de carburant) n'ont pu être caractérisées, les concentrations en Hg correspondantes étant inférieures au seuil de détection de 25 ppb. Sur la base des rapports isotopiques  $^{202}\text{Hg}/^{200}\text{Hg}$ , des différences significatives apparaissent entre les différents vecteurs d'émission (Figure 5A). Les cendres de combustion des centrales électriques thermiques présentent les rapports  $^{202}\text{Hg}/^{200}\text{Hg}$  les plus bas

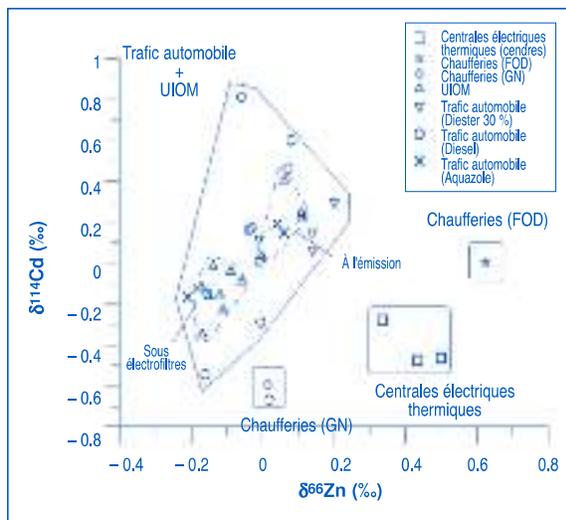


Figure 4.

Approche multi-isotopique afin de discriminer les différents émetteurs d'aérosols.

The multi-isotope approach for differentiating the different vectors of aerosols.

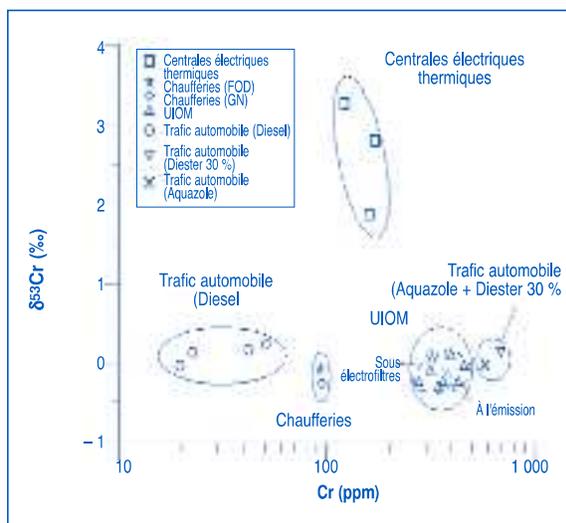
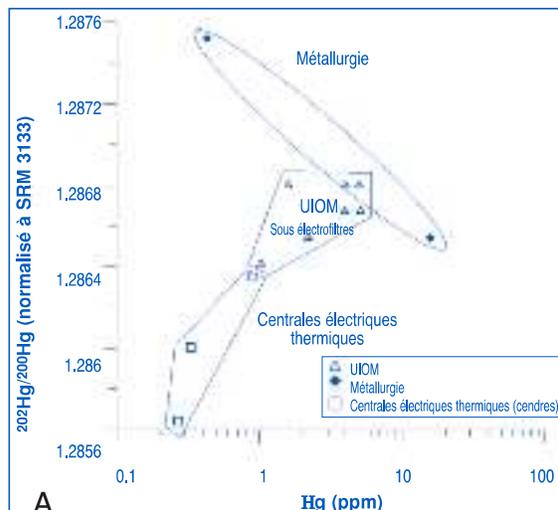


Figure 6.

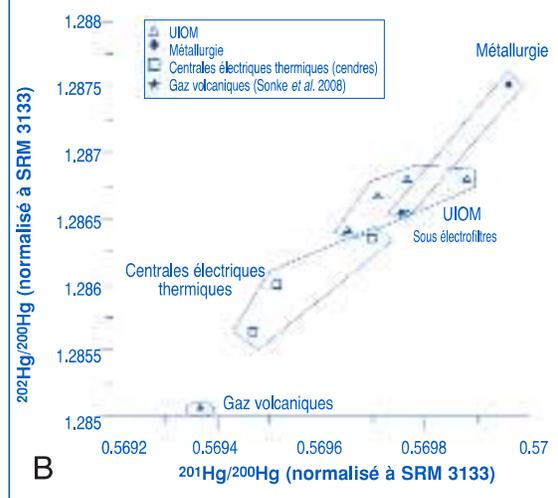
Les isotopes du chrome ( $\delta^{53}\text{Cr}$ ), un outil supplémentaire de discrimination de sources d'aérosols en atmosphère urbaine ?

Chromium isotopes ( $\delta^{53}\text{Cr}$ ), an additional tool for discriminating sources of aerosols in the urban atmosphere?

(< 1,2864), tandis que les émissions de la métallurgie donnent les rapports isotopiques les plus élevés. Les émissions des UIOM se caractérisent par des  $^{202}\text{Hg}/^{200}\text{Hg}$  intermédiaires. Le mercure possède sept isotopes stables ( $^{196}\text{Hg}$ ,  $^{198}\text{Hg}$ ,  $^{199}\text{Hg}$ ,  $^{200}\text{Hg}$ ,  $^{201}\text{Hg}$ ,  $^{202}\text{Hg}$  et  $^{204}\text{Hg}$ ), permettant ainsi une approche multi-isotopique sur un même élément chimique. Ceci est représenté Figure 5B. De nouveau les isotopes permettent de différencier les émissions de i) la métallurgie, ii) les UIOM, iii) les cendres des centrales électriques thermiques, et enfin iv) les émissions naturelles de mercure, représentées par les gaz volcaniques [Sonke *et al.*, 2008].



A



B

Figure 5.

Rapports isotopiques en mercure des particules des principaux pôles d'émission. A) Concentration en mercure vs. rapports isotopiques  $^{202}\text{Hg}/^{200}\text{Hg}$ .

B) Rapports isotopiques  $^{202}\text{Hg}/^{200}\text{Hg}$  vs.  $^{201}\text{Hg}/^{200}\text{Hg}$ . Quand cela est possible les données de la littérature ont été reportées.

Mercury isotope ratios of particles from the major emission sources. A) Mercury concentration vs.  $^{201}\text{Hg}/^{200}\text{Hg}$  isotope ratios. B)  $^{201}\text{Hg}/^{200}\text{Hg}$  vs.  $^{201}\text{Hg}/^{200}\text{Hg}$  isotope ratios. When possible, data from the literature are reported.

Les dernières avancées techniques dans le domaine des ICP-MS à multi-collection (ICP-MS-MC) permettent donc d'accéder à des systématiques isotopiques pour lesquelles les mesures précises rapports/compositions isotopiques n'étaient jusqu'à présent pas possibles. Ceci s'est concrétisé récemment par un engouement pour les systématiques telles que celles du plomb, du fer, ou encore celles du cadmium et du zinc, discutées ici. Il reste néanmoins encore beaucoup de systématiques isotopiques « à explorer », parmi lesquelles celle des isotopes du chrome. La Figure 6 présente un essai préliminaire de caractérisation des  $\delta^{53}\text{Cr}$  des échantillons prélevés à

l'émission des pôles d'émission de métaux dans l'atmosphère. Les résultats indiquent qu'il pourrait, tout comme les autres systématiques isotopiques mentionnées ici, être un excellent outil de discrimination des différents pôles d'émission de cet élément dans notre atmosphère. Le couplage [Cr] –  $\delta^{53}\text{Cr}$  est en effet capable de fortement discriminer les émissions i) du trafic automobile diesel, ii) du trafic automobile aquazole et diester 30 %, iii) des chaufferies (GN et FOD), iv) des UIOM et enfin v) des centrales électriques thermiques.

#### 4. Conclusions

Dans le domaine de la pollution atmosphérique, et notamment en regard de l'origine des métaux dans les aérosols, les isotopes du plomb ( $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}$ ) ont été historiquement les plus utilisés. Si cela s'est avéré très efficace à partir des années 60-70, des études récentes [e.g. Widory et Fiani, 2008] ont néanmoins montré les limites de cette approche depuis l'éradication dans de nombreux pays des alkyles de plomb dans les essences (se traduisant par une homogénéisation des rapports isotopiques du plomb dans les émissions des principaux pôles d'émission : industries et sources mobiles). L'avancée qu'a alors représenté l'avènement des ICPS-MS à multi-collection a permis de relancer l'intérêt pour l'approche isotopique grâce notamment à une sensibilité accrue, rendant accessible de nouvelles systématiques isotopiques.

Dans une première approche, l'étude des concentrations en métaux des échantillons de particules

prélevés sur les différents pôles d'émission montre qu'il est possible de discriminer, si ce n'est chaque type de source, tout du moins des « familles de sources ». L'addition des caractéristiques isotopiques prouve que l'utilisation des systématiques isotopiques du cadmium ( $\delta^{114}\text{Cd}$ ), du zinc ( $\delta^{66}\text{Zn}$ ) et du mercure ( $^{202}\text{Hg}/^{200}\text{Hg}$ ), ainsi que la perspective de celle du chrome ( $\delta^{53}\text{Cr}$ ), dans le domaine de la pollution de l'air par les particules et du management de sa qualité se révèle très encourageante. La caractérisation isotopique des particules émises par les pôles d'émission étudiés confirme qu'il s'agit de bons outils de discrimination, cela étant encore plus probant dans le cas où une approche multi-isotopique est employée, comme par exemple le couplage des isotopes du cadmium ( $\delta^{114}\text{Cd}$ ) et du zinc ( $\delta^{66}\text{Zn}$ ). Il serait même envisageable, dans un futur proche, de pouvoir travailler en trois dimensions, en couplant ces deux premières systématiques avec celle des isotopes du chrome ( $\delta^{53}\text{Cr}$ ), afin de renforcer leurs pouvoirs de discrimination.

Ces résultats préliminaires ouvrent le champ à l'utilisation de ces quatre systématiques isotopiques pour tracer l'origine de ces métaux dans l'atmosphère, et *in fine* l'origine des aérosols. Cette seconde étape passe par le prélèvement et la caractérisation multi-isotopique d'échantillons d'aérosols prélevés en air ambiant. Mais, compte tenu des très fortes différences de teneurs mesurées entre les divers pôles d'émission, un bilan détaillé des débits d'émissions atmosphériques de ces différents pôles d'émission permettrait sûrement d'aller plus loin dans les interprétations obtenues.

#### References

- Biswas A, Blum JD, Bergquist BA, Keeler GJ, Xie ZQ. Natural Mercury Isotope Variation in Coal Deposits and Organic Soils. *Environmental Science & Technology* 2008 ; 42 : 8303-9.
- Boutron CF, Patterson CC. Relative levels of natural and anthropogenic lead in recent Antarctic snow. *Journal of Geophysical Research* 1987 ; 92 : 8454-64.
- Cloquet C, Carignan J, Libourel G, Sterckeman T, Perdrix E. Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes. *Environmental Science & Technology* 2006 ; 40 : 2525-30.
- Dolgoplova A, Weiss DJ, Seltmann R, Kober B, Mason TF, Coles BJ, Stanley C. Use of element and isotopic ratios to assess sources and pathways of Pb and Zn dispersed in the environment during mining and ore processing within the Orlovka mining site (Russia). *Applied Geochemistry* 2006 ; 21 : 563-79.
- Foucher D, Ogrinc N, Hintelmann H. Tracing Mercury Contamination from the Idrija Mining Region (Slovenia) to the Gulf of Trieste Using Hg Isotope Ratio Measurements. *Environmental Science & Technology* 2009 ; 43 : 33-9.
- Gosh S, Odom AL. Mercury isotopic signature of the atmosphere. National High Magnetic Field Laboratory, Research Report 2008.
- Hong S, Candelone JP, Patterson CC, Boutron CF. History of ancient copper smelting pollution during roman and medieval times recorded in Greenland ice. *Science* 1996.
- Luck JM, Ben Othman D, Albarède F, Télouk P. Pb, Zn and Cu isotopic variation and trace elements in rain. In *Geochemistry of the Earth's surface*. Armannson Balkema ed. 1999, 199-202.

- Maring H, Settle DM, Buat-Menard P, Dulac F, Patterson CC. Stable lead isotope tracers of air mass trajectories in the Mediterranean region. *Nature* 1987 ; 300 : 154-6.
- Mead C, Johnson TM. Hg stable isotope analysis by the double-spike method. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2010 ; 397 : 1529-38.
- Monna F, Lancelot J, Croudace IW, Cundy AB, Lewis JT. 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* 1997 ; 31 : 2277-86.
- Murozumi M, Chow TJ, Patterson CC. Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochemica Cosmochemica Acta* 1969 ; 33 : 1247-94.
- Petit D. 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<sup>e</sup> cycle, Université Libre de Bruxelles 1977.
- Rosman KJR, Chilsom W, Boutron CF, Candelone JP, Hong S. Isotopic evidence to account for changes in the concentration of lead in Greenland snow between 1960 and 1988. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1990 ; 58 : 3265-9.
- Roy S, Négrel P. A Pb and trace element study of rainwater from the Massif Central (France). *The Science of the Total Environment* 2001 ; 277 : 225-39.
- Settle DM, Patterson CC, Turekian KK, Cochran JK. Lead precipitation fluxes at tropical oceanic sites determined from <sup>210</sup>Pb measurements. *Journal of Geophysical Research* 1982 ; 87 : 8857-69.
- Sonke JE, Zambardi T, Toutain JP. Indirect gold trap-MC-ICP-MS coupling for Hg stable isotope analysis using a syringe injection interface. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2008 ; 23 : 569-73.
- Suttie ED, Wolff EW. Seasonal input of heavy metals to Antarctica snow. *Tellus* 1992 ; 44B : 351-7.
- Talbot RW, Andren AW. 1983. Relationships between Pb and <sup>210</sup>Pb in aerosol and precipitation at a semi-remote site in Northern Wisconsin. *Journal of Geophysical Research* 1983 ; 88 : C11.
- Veron A, Church TM, Patterson CC, EreI Y, Merrill JT. Continental origin and industrial sources of trace metals in the Northwestern Atlantic troposphere. *Journal of Atmospheric Chemistry* 1992 ; 14 : 339-51.
- Widory D, Fiani E. De l'intérêt des isotopes comme traceurs des sources et processus affectant les particules atmosphériques. *Pollution Atmosphérique* 2008 ; 197 : 93-104.
- Wombacher F, Rehkamper M, Mezger K. Determination of the mass-dependence of cadmium isotope fractionation during evaporation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2004 ; 68 : 2349-57.