



Physico-chimie de micro particules pour la prévision de la spéciation du plomb, du zinc et du cadmium dans des aérosols de pollution atmosphérique

Guillaume Falgayrac

► To cite this version:

Guillaume Falgayrac. Physico-chimie de micro particules pour la prévision de la spéciation du plomb, du zinc et du cadmium dans des aérosols de pollution atmosphérique. Autre. Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2006. Français. NNT : . tel-00282871

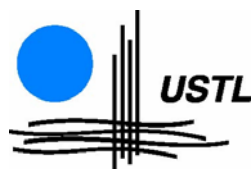
HAL Id: tel-00282871

<https://theses.hal.science/tel-00282871>

Submitted on 28 May 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Année 2006

THESE

présentée pour l'obtention du titre de

**Docteur de
l'Université des Sciences et Technologies de Lille**

Discipline : Structure et Dynamique des Systèmes Réactifs

Présentée par

Guillaume FALGAYRAC

**Physico-Chimie de micro particules pour la prévision de la
spéciation du plomb, du zinc et du cadmium dans des aérosols de
pollution atmosphérique**

Soutenue publiquement le 19 Décembre 2006 devant le jury :

Pr. B. Humbert	Université Henri Poincaré, Nancy I	Rapporteur
Dr. Y. Noack	Université Paul Cézanne, Marseille III	Rapporteur
Pr. J.C. Galloo	Ecole des Mines de Douai	Examineur
Dr. P. Flament	Université du Littoral-Côte d'Opale, Wimereux	Examineur
Pr. P. Granger	Université des Sciences et Technologies de Lille I	Examineur
Dr. C. Brémard	Université des Sciences et Technologies de Lille I	Examineur
Dr. S. Sobanska	Université des Sciences et Technologies de Lille I	Examineur

Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR), CNRS UMR 8516, Bât. C-5,
CERLA, Université des Sciences et Technologies de Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex



Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR UMR 8516 CNRS) dirigé par Mr Guy Buntinx, au sein de l'équipe "Environnement", dans le cadre du projet « AEROSOL » du programme IRENI (Institut de Recherche en Environnement Industriel) financé par la région Nord-Pas-de-Calais, le FEDER, le CNRS, et le MENRT.

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury d'avoir accepté de juger mon travail.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Mr Claude Brémard, Directeur de recherche au CNRS, et Mlle Sophie Sobanska, Chargée de Recherche au CNRS, pour m'avoir accordé leur confiance, pour leur disponibilité et pour m'avoir fait profiter de leur culture scientifique.

Je remercie Mr Jacky Laureyns, Ingénieur de Recherche responsable du Centre Commun de Mesure de Microspectrométrie Raman du LASIR, pour m'avoir formé sur les différents appareils et avoir su être à l'écoute de mes interrogations.

Un merci particulier à monsieur le professeur Luc Van Vaeck et son équipe qui m'ont accueilli au sein de leur laboratoire, le MiTAC (Micro and Trace Analysis Center) à l'université d'Anvers (Belgique) et de m'avoir fait partager leur savoir-faire concernant le TOF-SIMS.

D'autre part, je remercie la fondation ESF (European Science Foundation) et le programme INTROP (INterdisciplinary TROPospheric Research) pour le soutien financier qui m'a permis d'effectuer un stage dans le laboratoire du MiTAC dans de bonnes conditions.

J'adresse également mes remerciements à Mr Philippe Recourt et Mlle Sophie Gouy, Ingénieurs au laboratoire « Processus et Bilans des Domaines Sédimentaires » (UMR CNRS 8110) pour avoir pris le temps de me former au microscope électronique à balayage environnemental et à l'analyse d'image.

Je remercie également Mlle Laurence Burylo, Assistante Ingénieur responsable de la plateforme technologique de diffraction X sur poudre à l'unité de catalyse et de Chimie du Solide (UCCS, UMR CNRS 8181) de l'USTL, pour m'avoir initié à la technique de diffraction X sur poudre.

Je suis très reconnaissant envers Mme Espérance Perdrix, Professeur à l'école des Mines de Douai, pour m'avoir initié à l'utilisation du logiciel JCHESS pour la spéciation des métaux en solution.

Je ne pourrai oublier le doctorant Jeremy Tarmoul, pour sa fructueuse collaboration à ce travail au cours de son DEA.

Je remercie tout particulièrement le personnel technique du laboratoire, Jean Pierre Varwaerde, Pascal Windels, Mari-Josée Lloret, Viviane Blotiau, Cyrille Bodelot, Christian Allet ainsi que les secrétaires Carole Picault, Cécile Willems, Brigitte Layous pour avoir été toujours à l'écoute de mes besoins.

Je remercie chaleureusement Père et Mère Ténardier d'avoir eu la gentillesse de prendre soin de la petite « Cosette » et d'avoir gardé le self control face mes bourdes au cours de ces 3 années passées dans l'univers de la chimie atmosphérique.

Un grand merci à Laetitia Dangleterre et Bertrand Lede qui m'ont permis de terminer, cette grande épreuve qu'est la rédaction d'une thèse, dans de bonnes conditions. Ces remerciements sont aussi destinés à tous les thésards du laboratoire.

Mes remerciements sont aussi destinés à mes parents qui m'ont toujours soutenu dans les choix que j'ai effectué.

Je remercie Emilie De Paepe pour avoir rendu les nombreuses images présentées dans ce manuscrit plus attrayantes.

Un très grand merci à tous mes amis, Vincent, Kaled, Raphaël, Damien, Arnaud, Aurélia, Carole, Christophe, Philippe et Aurélia, Françoise, Joan, Emilie, Elise qui au fin fond du sud de la France m'ont aidé à leur façon...

Et je ne pourrai oublier de remercier très sincèrement à Roel De Mondt, Pieter Van Royen, Bart Boschman, Harry Moisio et Ania Krecikab, étudiants en thèse au MiTAC, pour m'avoir fait découvrir la ville d'Anvers, le floor-ball et les Waffles.

SOMMAIRE

Introduction générale	5
I. Méthodes et instrumentation.....	15
1. Produits utilisés et préparation des échantillons	17
1.1. Produits chimiques	17
1.2. Préparation des échantillons	19
1.2.1. Chambre de réaction en condition statique.....	19
a) Particules et humidité relative	19
b) Condensation d'H ₂ O sur les microparticules.....	20
c) Particules-HNO ₃ gaz	20
1.2.2. Chambre de réaction en condition dynamique	21
a) Génération des microparticules	22
b) Collecte des particules par impaction	23
2. Méthodes et instrumentation	24
2.1. Microspectrométrie Raman	24
2.1.1. La diffusion Raman	25
2.1.2. Microspectromètre Raman	27
a) Source Laser	28
b) Microscope	28
c) Spectromètres	28
2.1.3. Collection automatisée des spectres	29
2.1.4. Résolution de spectres et imagerie	33
a) Méthodes d'imageries conventionnelles.....	33
b) Méthodes par traitement multivarié.....	34
2.2. Microspectrométrie d'émission X	37
2.2.1. Microscope électronique à balayage environnemental (MEBE)	37
2.2.2. Emission X	38
2.2.3. Imagerie X.....	38
2.3. Analyse automatique d'image.....	39
2.4. Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol (ToF-SIMS).....	41
2.4.1. Principe.....	41
2.4.2. SIMS statique	42
2.4.3. Appareillage	43
a) Sources d'ions primaires	43
b) Analyseur de masse en temps de vol.....	44
c) Neutraliseur	44
d) Les spectres de masse	44
e) Les images ioniques	44

2.5.	Caractérisation des solides pulvérulents.....	46
2.5.1.	Diffraction des rayons X	46
a)	Principe.....	46
b)	Instrument.....	46
2.5.2.	La granulométrie laser	47
2.6.	Plans d'expériences.....	47
2.7.	Modélisation de la spéciation des solutions et des précipités.....	49
	Références bibliographiques	51
II.	La calcite et les métaux.....	53
1.	Le système Calcite CaCO_3 - H_2O - CO_2	55
1.1.	La calcite dans l'environnement.....	55
1.1.1.	Propriétés physicochimiques de la calcite	56
1.1.2.	Structure et faces cristallines de la calcite	57
1.2.	Interface Calcite (CaCO_3)-Air	59
1.3.	Interface calcite (CaCO_3)-eau liquide	60
2.	Interface calcite (CaCO_3)-solutions aqueuses de métaux traces.	64
	Références bibliographiques	67
III.	Interactions entre des particules CdSO_4 et un cristal de calcite dans des conditions atmosphériques.....	69
1.	Structures et spectres Raman des hydrates et des solutions aqueuses de CdSO_4	72
2.	Le système CdSO_4 - Na_2CO_3 -pH	75
3.	Interaction de la face $\{10\bar{1}4\}$ de la calcite (CaCO_3) avec des microcristaux de $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$	81
4.	Conclusions	88
	Références bibliographiques	90
IV.	Interaction entre des particules de ZnSO_4 et un cristal de calcite dans des conditions atmosphériques.....	91
1.	Structures et spectres Raman des hydrates de ZnSO_4	94
2.	Le système ZnSO_4 - Na_2CO_3 -pH	99

3.	Interaction de la face $\{10\bar{1}4\}$ de la calcite (CaCO_3) avec des microcristaux de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	102
4.	Conclusions	111
	Références bibliographiques	112
V. Interactions entre des particules de PbSO_4 et des particules de calcite dans des conditions atmosphériques.....		115
1.	Structures et spectres Raman de PbSO_4 , PbCO_3 et des sels mixtes	118
2.	Interaction de la face $\{10\bar{1}4\}$ de la calcite (CaCO_3) avec des microcristaux de PbSO_4	121
3.	Réactivité d'aérosols de PbSO_4 et CaCO_3 en régime turbulent.....	127
3.1.	Optimisation du fonctionnement de la chambre en régime turbulent.....	128
3.2.	Interaction entre particules de CaCO_3 et PbSO_4 dans un aérosol formé en chambre de simulation..	133
3.3.	Etude de la réactivité de micro-agrégats $\text{PbSO}_4/\text{CaCO}_3$ en présence d'eau.....	138
4.	Conclusions	142
	Références bibliographiques	144
VI. Capture de HNO_3 en gaz trace par les agrégats de particules de $\text{PbSO}_4\text{-CaCO}_3$		147
	Références bibliographiques	155
Conclusions générales et perspectives		157
Annexes.....		163
I. Le trou confocal		165
II. Le système d'autofocalisation		166
III. Modélisation thermodynamique.....		169
1.	Système $\text{CdSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-pH}$	169
2.	Système $\text{ZnSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-pH}$	171

Introduction générale

Plusieurs études menées sur la pollution atmosphérique ont montré que les risques sanitaires provenant d'un air ambiant dégradé n'étaient pas immédiats mais étaient la conséquence d'expositions longues à des substances toxiques ¹⁻⁵. Pour estimer ces risques, la notion d'exposition est donc primordiale. Leur mesure s'obtient par l'analyse d'au moins deux données : le degré de concentration des polluants inhalés par individu et leur toxicité, et la durée d'exposition à ces polluants ⁶. Les particules ou poussières ne sont pas un polluant ordinaire. Alors que pour toutes les autres substances, il suffit de mesurer la quantité des émissions pour avoir une idée de la façon dont évolue la qualité de l'air, pour les particules, le problème est plus complexe ⁷. La connaissance des espèces chimiques et de leur quantité dans des particules de l'ordre du micron est un réel défi pour les techniques analytiques. De plus, leur toxicité n'est pas directement liée à la nature et à la quantité des espèces. Les particules les plus fines sont généralement considérées comme les plus dangereuses en raison de la difficulté de les piéger par des filtres, de leur capacité à pénétrer plus profondément dans l'appareil respiratoire et de leur plus long temps de suspension dans l'air ^{8,9}. On classe généralement les particules en suspension selon leur taille : PM₁₀ (Particulate Matter) et PM_{2,5} sont les deux classes considérées actuellement en qualité de l'air. PM₁₀ sont des particules de rayon aérodynamique inférieur à 10 µm et PM_{2,5} sont des particules de rayon aérodynamique inférieur à 2,5 µm.

L'impact négatif sur l'environnement et la santé humaine des composés contenant du plomb, du zinc et du cadmium, à court et moyen termes, a été constaté depuis de nombreuses années ^{10,11}. Les conséquences à long terme de la pollution par les métaux sont plus difficiles à évaluer mais elles constituent un risque réel. Depuis l'abandon de l'usage généralisé du plomb tétraalkyle comme agent antidétonant des carburants automobiles, la teneur en plomb dans l'atmosphère n'a pas cessé de diminuer globalement ^{12,13}. Par contre, des concentrations locales importantes en métaux non-ferreux sont encore constatées dans l'air de nombreuses zones d'activités industrielles et de traitement de déchets ¹⁴⁻¹⁸. Une baisse notable des émissions de poussières chargées en plomb, zinc et cadmium etc... a été constatée récemment. Elle résulte de l'application de normes environnementales imposées par la législation des pays industriellement développés et de l'emploi de procédés modernes d'élimination des poussières dans l'air et des effluents gazeux des usines métallurgiques. La délocalisation des fonderies primaires de plomb et zinc vers des pays à bas coût de production n'a pas malheureusement fait diminuer les émissions de poussières et de fumées issues des procédés pyrométallurgiques. Une grande proportion des poussières les plus fines échappent aux systèmes de filtrage et constituent les sources majeures de pollution de la troposphère par

les métaux, au voisinage des zones d'activités d'industrie métallurgique ¹⁹⁻²². Toutefois, en Europe, beaucoup d'activités de recyclage et de traitements d'anticorrosion utilisant les métaux non-ferreux émettent encore des quantités importantes de poussières et de fumées contenant du plomb, du zinc, ou du cadmium ainsi que de nombreux autres métaux. Une grande partie des poussières des fonderies primaires et des usines de recyclage de batteries est constituée par des sulfates. L'anglésite (PbSO_4), la larnakite (PbO.PbSO_4), la goslarite (ZnSO_4) sont parmi les plus abondants composés de métaux non-ferreux émis dans l'atmosphère ²³⁻²⁵ et CdSO_4 est réputé pour être le plus toxique pour la santé humaine. A partir de leur émission dans la troposphère, les poussières de sulfates métalliques sont soumises aux conditions climatiques et leur physicochimie va évoluer dans le temps et dans l'espace en fonction, entre autres, de la nature des gaz, des aérosols liquides et solides contenus dans l'air. Des gaz comme CO_2 , SO_2 , NO_x et HCl , même en faibles teneurs, sont très réactifs vis-à-vis de certains aérosols en suspension dans l'atmosphère. CO_2 a un rôle vital dans la biosphère et les minéraux carbonatés constituent des puits du CO_2 atmosphérique. SO_2 est le précurseur de la formation d'hydroaérosols contenant H_2SO_4 dont la chimie atmosphérique produit des aérosols secondaires contenant $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 et $\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$ ^{26,27}. La diminution actuelle du SO_2 atmosphérique d'origine anthropique est malheureusement compensée par un accroissement très important des NO_x issus des gaz d'échappement des véhicules. Les NO_x sont les précurseurs de HNO_3 de plus en plus présent dans l'air des zones urbaines ²⁸. NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2.n\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ ^{26,29} sont les aérosols secondaires issus de la réaction avec les NO_x . HCl est produit essentiellement par les incinérateurs d'ordures mais est également issu de processus de chimie et photochimie atmosphérique ²⁶. Il est évident que l'eau est un partenaire incontournable de la chimie atmosphérique que ce soit sous la forme vapeur ou d'hydrométéores. Les prélèvements d'aérosols PM_{10} et $\text{PM}_{2.5}$ de l'air dans le voisinage de fonderies de plomb et zinc n'ont montré aucune transformation chimique lors du parcours des particules dans la troposphère, qui n'excède pas 3 km des cheminées au prélèvement. L'action chimique des gaz très réactifs cités ci-dessus sur les poussières de PbSO_4 , ZnSO_4 et CdSO_4 n'a pas été observée à court terme dans les aérosols prélevés dans l'air des zones d'activités métallurgiques ²³⁻²⁵. Par contre des agglomérations entre aérosols d'origine naturelle et des poussières de sulfates métalliques des effluents gazeux des usines métallurgiques conduisent à des agglomérats qui constituent les aérosols de pollution ^{19,30,31}. Parmi les poussières minérales d'origine marine et de la croûte terrestre : quartz, calcite, feldspath, argile, oxydes de fer, ... qui sont susceptibles d'être mises en suspension dans l'air par le vent, la calcite est le minéral le plus abondant et le plus uniformément répandu à la surface du globe. En outre, la calcite est

souvent utilisée comme fertilisant agricole et aussi dans des procédés industriels. Des agglomérats de sulfate de plomb et de calcite ont été effectivement observés dans des particules d'aérosols prélevés dans l'air au voisinage de fonderies de plomb et de zinc^{24,25}. Il est vraisemblable que les transformations chimiques des sulfates métalliques (Pb, Zn, Cd...) contenus dans les aérosols de pollution évoluent sur des parcours beaucoup plus longs dans l'atmosphère. Toutefois, il est illusoire de prélever de tels aérosols du fait de leur trop grande dispersion dans l'atmosphère qui conduit à des temps de prélèvements très longs pour collecter des masses d'espèces métalliques permettant l'identification de la spéciation des métaux des aérosols au niveau de la particule individuelle. De plus, les aérosols de pollution métallique en faible teneur sont alors mélangés aux autres aérosols solides très majoritaires ce qui gêne beaucoup leur étude spécifique.

Les recherches en écotoxicologie et en toxicologie humaine du plomb, zinc et cadmium mettent de plus en plus en évidence le rôle important de la spéciation des métaux au cours de leur transport dans l'atmosphère²⁰⁻²². Des études en laboratoire des interactions entre particules de sulfates métalliques et particules minérales majoritaires comme la calcite dans la troposphère peuvent apporter des renseignements sur la composition chimique, la taille et la morphologie de nouvelles particules chargées en métaux, sur des échelles de temps en rapport avec la pollution atmosphérique à long terme. Les conditions de laboratoire (température, pression, réactifs chimiques spécifiques), tout en respectant les conditions principales de l'atmosphère, peuvent permettre d'obtenir, dans des temps raisonnables, des réactions chimiques qui s'effectueraient pendant des temps très longs sous les conditions météorologiques.

La capture des métaux traces des eaux par la calcite a déjà été très étudiée mais reste un sujet très complexe et d'actualité pour ses implications dans la géochimie des polluants métalliques et des radio-isotopes des eaux continentales et marines³²⁻³⁷ (et littérature citée). Différents mécanismes de capture ont été démontrés. Les concentrations en métaux traces sont toujours inférieures aux solubilités limites des différentes phases insolubles (carbonates, hydroxydes et phases mixtes) qui sont susceptibles de se former au contact de la calcite. Notre approche originale de l'étude des interactions entre des microparticules de calcite et de sulfates des métaux, Cd, Pb et Zn est basée sur la réactivité hétérogène dans des agrégats mixtes de particules de calcite et de particules de sulfate métallique de la taille du micron, dans des conditions les plus proches possibles des conditions météorologiques de la troposphère. L'originalité la plus évidente de notre approche de la réactivité hétérogène par rapport aux nombreuses études de capture par la calcite des métaux traces des solutions

aqueuses est la sursaturation des phases susceptibles de se former au contact entre particules. La nature de l'anion associé au cation métallique, ici le sulfate (SO_4^{2-}), est un paramètre important des réactions chimiques interfaciales ainsi que de la taille et de la morphologie des composés formés alors que ce paramètre est toujours négligé dans les études de la capture des métaux traces par la calcite.

Les agrégats de particules de calcite et de sulfate métallique de tailles comprises entre 10 et 0,5 μm sont obtenus dans un réacteur en régime turbulent, construit spécialement pour reproduire autant que possible les conditions météorologiques. Après collection et sélection en taille des agrégats produits dans les réacteurs par des impacteurs en cascade utilisés également pour le prélèvement des aérosols de la troposphère, les particules sont analysées au niveau de la particule individuelle par microspectrométrie de diffusion Raman confocale et microspectrométrie d'émission X pour avoir des informations complémentaires sur la répartition des éléments et des espèces moléculaires dans les agrégats avec une résolution spatiale de l'ordre de 1 μm^3 correspondant à 1 picogramme (10^{-12} g) de matière. La spectrométrie TOF-SIMS (Time of Flight- Secondary Ion Mass Spectrometry) en régime statique analyse la surface extrême des particules avec une résolution latérale de l'ordre de 0,5 μm correspondant à moins de 1 femtogramme (10^{-15} g) de matière. Une attention particulière est portée à des résultats statistiques sur un grand nombre de particules, en utilisant l'automatisation des mesures de microspectrométries et de leur exploitation dans l'imagerie des éléments et des phases. L'interprétation des résultats de la chimie des réactions hétérogènes est proposée, en utilisant des données thermodynamiques concernant les composés massiques impliqués dans les réactions chimiques.

Le premier chapitre décrit le mode opératoire des expériences de préparation des agrégats et d'étude de la réactivité. Les dispositifs expérimentaux de simulation atmosphérique statique ou en condition de turbulence spécialement conçus pour l'étude ainsi que les conditions optimales de leurs utilisations sont présentés. Les caractéristiques morphologiques et de tailles des particules avant expériences sont précisées. Les techniques de caractérisation des particules individuelles par microspectrométries de diffusion Raman et d'émission X (EDS) associées à la microscopie optique et à la microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi que la spectrométrie TOF-SIMS sont décrites en exposant succinctement les bases des phénomènes physiques sur lesquels elles s'appuient.

Le second chapitre est une synthèse bibliographique aussi complète que possible des connaissances actuelles de l'interface eau-calcite, du système calcite-eau-gaz carbonique ainsi que de l'adsorption des métaux traces à la surface de la calcite en milieu hydrique.

Le chapitre III est consacré à l'étude de la réactivité au niveau de la particule individuelle dans des agrégats de particules de calcite (CaCO_3) et de sulfate de cadmium (CdSO_4) obtenus dans des conditions proches des conditions météorologiques.

Le chapitre IV porte sur l'étude de la réactivité entre particules de calcite (CaCO_3) et de sulfate de zinc (ZnSO_4).

Le chapitre V décrit l'étude de la réactivité entre particules de calcite (CaCO_3) et de sulfate de plomb (PbSO_4).

La réactivité des agrégats de particules CaCO_3 et PbSO_4 avec HNO_3 en traces est abordée dans le dernier chapitre.

Références bibliographiques

- (1) Loi française sur l'Air et l'utilisation Rationnelle de l'énergie, L. N.-., 30 décembre 1996.
- (2) Brunekreef, B.; Holgate, S. T. Air pollution and health. *Lancet* **2002**, *360*, 1233-1242.
- (3) Gamble, J. F.; Lewis, R. J. Health and respirable particulate (PM10) air pollution: a causal or statistical association? *Environmental health perspectives* **1996**, *104*, 838-850.
- (4) Ostro, B. The association of air pollution and mortality: examining the case for inference. *Archives of environmental health* **1993**, *48*, 336-342.
- (5) Spurny, K. R. On the physics, chemistry and toxicology of ultrafine anthropogenic, atmospheric aerosols (UAAA): new advances. *Toxicology Letters* **1998**, *96,97*, 253-261.
- (6) Harrison, R. M.; Yin, J. Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health? *Science of the Total Environment* **2000**, *249*, 85-101.
- (7) Harrison, R. M. Key pollutants - airborne particles. *Science of the Total Environment* **2004**, *334-335*, 3-8.
- (8) Zhang, Z.; Kleinstreuer, C.; Donohue, J. F.; Kim, C. S. Comparison of micro- and nano-size particle depositions in a human upper airway model. *Journal of Aerosol Science* **2005**, *36*, 211-233.
- (9) Oberdorster, G. Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles. *International archives of occupational and environmental health* **2001**, *74*, 1-8.
- (10) Oberdorster, G. Pulmonary deposition, clearance and effects of inhaled soluble and insoluble cadmium compounds. *IARC Scientific Publications* **1992**, *118*, 189-204.
- (11) Ozkaynak, H.; Xue, J.; Spengler, J.; Wallace, L.; Pellizzari, E. et al. Personal exposure to airborne particles and metals: results from the Particle TEAM study in Riverside, California. *Journal of exposure analysis and environmental epidemiology* **1996**, *6*, 57-78.
- (12) von Storch, H.; Costa-Cabral, M.; Hagner, C.; Feser, F.; Pacyna, J. et al. Four decades of gasoline lead emissions and control policies in Europe: a retrospective assessment. *Science of the Total Environment* **2003**, *311*, 151-176.
- (13) www.citepa.org.
- (14) Jabeen, N.; Ahmed, S.; Hassan, S. T.; Alam, N. M. Levels and sources of heavy metals in house dust. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2001**, *247*, 145-149.
- (15) Lamaison, L. Caractérisation des particules atmosphériques et identification de leurs sources dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle; Université des Sciences et Technologies de Lille: Lille, 2006.
- (16) Le Floch, M.; Noack, Y.; Robin, D. Emission sources identification in a vicinity of the municipal solid waste incinerator of Toulon in the South of France. *Journal de Physique IV: Proceedings* **2003**, *107*, 727-730.
- (17) Le Floch, M. Caractérisation Physico-chimique et traçage des émissions particulaires métalliques d'une usine d'incinération d'ordures ménagères dans l'air ambiant - Exemple de l'UIOM de Toulon (var, France), these; l'Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille III: Marseille, 2004.
- (18) Noack, Y.; Lefloch, M.; Robin, D. Environmental impact of a cadmium atmospheric pollution at Marseille (South France). *Journal de Physique IV: Proceedings* **2003**, *107*, 961-964.

- (19) van Alphen, M. Atmospheric heavy metal deposition plumes adjacent to a primary lead-zinc smelter. *The Science of the total environment* **1999**, 236, 119-134.
- (20) Ohmsen, G. S. Characterization of fugitive material within a primary lead smelter. *Journal of the Air & Waste Management Association (1995)* **2001**, 51, 1443-1451.
- (21) Hoflich, B. L. W.; Wentzel, M.; Ortner, H. M.; Weinbruch, S.; Skogstad, A. et al. Chemical composition of individual aerosol particles from working areas in a nickel refinery. *Journal of Environmental Monitoring* **2000**, 2, 213-217.
- (22) Clevenger, T. E.; Saiwan, C.; Koirtyohann, S. R. Lead speciation of particles on air filters collected in the vicinity of a lead smelter. *Environmental Science and Technology* **1991**, 25, 1128-1133.
- (23) Sobanska, S.; Ricq, N.; Laboudigue, A.; Guillermo, R.; Bremard, C. et al. Microchemical Investigations of Dust Emitted by a Lead Smelter. *Environmental Science and Technology* **1999**, 33, 1334-1339.
- (24) Batonneau, Y.; Bremard, C.; Gengembre, L.; Laureyns, J.; Le Maguer, A. et al. Speciation of PM10 Sources of Airborne Nonferrous Metals within the 3-km Zone of Lead/Zinc Smelters. *Environmental Science and Technology* **2004**, 38, 5281-5289.
- (25) Batonneau, Y.; Sobanska, S.; Laureyns, J.; Bremard, C. Confocal Microprobe Raman Imaging of Urban Tropospheric Aerosol Particles. *Environmental Science and Technology* **2006**, 40, 1300-1306.
- (26) Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. N. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*, 1999; 1040 pp.
- (27) Laskin, A.; Gaspar, D. J.; Wang, W.; Hunt, S. W.; Cowin, J. P. et al. Reactions at Interfaces As a Source of Sulfate Formation in Sea-Salt Particles. *Science* **2003**, 301, 340-344.
- (28) Acker, K.; Spindler, G.; Brueggemann, E. Nitrous and nitric acid measurements during the INTERCOMP2000 campaign in Melpitz. *Atmospheric Environment* **2004**, 38, 6497-6505.
- (29) Laskin, A.; Wietsma, T. W.; Krueger, B. J.; Grassian, V. H. Heterogeneous chemistry of individual mineral dust particles with nitric acid: A combined CCSEM/EDX, ESEM, and ICP-MS study. *Journal of Geophysical Research, [Atmospheres]* **2005**, 110, D10208/10201-D10208/10215.
- (30) Choel, M.; Deboudt, K.; Flament, P.; Lecornet, G.; Perdrix, E. et al. Fast evolution of tropospheric Pb- and Zn-rich particles in the vicinity of a lead smelter. *Atmospheric Environment* **2006**, 40, 4439-4449.
- (31) Franssens, M.; Flament, P.; Deboudt, K.; Weis, D.; Perdrix, E. Evidencing lead deposition at the urban scale using \"short-lived\" isotopic signatures of the source term (Pb-Zn refinery). *Atmospheric Environment* **2004**, 38, 5157-5168.
- (32) Elzinga, E. J.; Rouff, A. A.; Reeder, R. J. The long-term fate of Cu²⁺, Zn²⁺, and Pb²⁺ adsorption complexes at the calcite surface: An X-ray absorption spectroscopy study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2006**, 70, 2715-2725.
- (33) Al-Degs, Y. S.; El-Barghouthi, M. I.; Issa, A. A.; Khraisheh, M. A.; Walker, G. M. Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies. *Water Research* **2006**, 40, 2645-2658.
- (34) Chada, V. G. R.; Hausner, D. B.; Strongin, D. R.; Rouff, A. A.; Reeder, R. J. Divalent Cd and Pb uptake on calcite cleavage faces: An XPS and AFM study. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 288, 350-360.
- (35) Hausner, D. B.; Strongin, D. R.; Reeder, R. J. Pb and Cd based recrystallized phases on calcite surfaces, 2005; pp GEOC-022.

- (36) Shahwan, T.; Zuenbuel, B.; Tunusoglu, O.; Eroglu, A. E. AAS, XRPD, SEM/EDS, and FTIR characterization of Zn²⁺ retention by calcite, calcite-kaolinite, and calcite-clinoptilolite minerals. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 286, 471-478.
- (37) Stumm, W.; Morgan, J. J. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters; Third Edition*, 1995; 1022 pp.

Chapitre I

Méthodes et instrumentation

La première partie de ce chapitre présente les produits utilisés, décrit la préparation des échantillons et les protocoles opératoires. Les tailles et les caractéristiques morphologiques des particules avant expériences sont précisées. Les dispositifs expérimentaux de simulation atmosphérique, statique ou en condition dynamique, spécialement conçus pour l'étude, ainsi que les conditions optimales de leurs utilisations sont décrits. Les caractéristiques et les performances des montages commerciaux pour l'introduction des particules dans le réacteur et leur collection sont présentées. Dans une importante deuxième partie, les techniques de caractérisation des particules individuelles par microspectrométries de diffusion Raman et d'émission X (EDS) associées à la microscopie optique et à la microscopie électronique à balayage (MEB), ainsi que la spectrométrie TOF-SIMS sont décrites. Les bases des phénomènes physiques, sur lesquelles elles s'appuient, sont exposées succinctement. L'application de l'analyse multivariée aux cartographies Raman pour obtenir une information moléculaire dans des conditions in situ et résolue dans l'espace a été développée. L'application spécifique en imagerie des microspectrométries est systématiquement exploitée pour une description de la spéciation au niveau de la particule individuelle. Des expériences tests sur des échantillons bien connus sont décrites. La caractérisation des phases solides au niveau global est effectuée par analyse chimique et diffraction des rayons X. L'optimisation de l'utilisation de la chambre de simulation en régime turbulent est réalisée par l'utilisation d'un plan d'expérience dont le principe est rappelé. Le contrôle des morphologies et des tailles d'un grand nombre de particules par une méthode automatisée est décrit. La modélisation de la spéciation en solution et aux interfaces qui met en jeu de nombreux équilibres en solution est décrite dans l'utilisation du logiciel CHESS.

1. Produits utilisés et préparation des échantillons

1.1. Produits chimiques

La calcite a été utilisée sous la forme de monocristaux lesquels forment des plaques de quelques mm taillées suivant la face naturelle $\{10\bar{1}4\}$ (Merck, qualité optique, 99,999 %). La calcite a été aussi utilisée sous forme de grains de morphologie rhomboédrique et calibrés en taille (Sigma-Aldrich, 98 %). La granulométrie a été vérifiée et montre deux distributions centrées autour de 8 et 0,7 μm (Figure I-1).

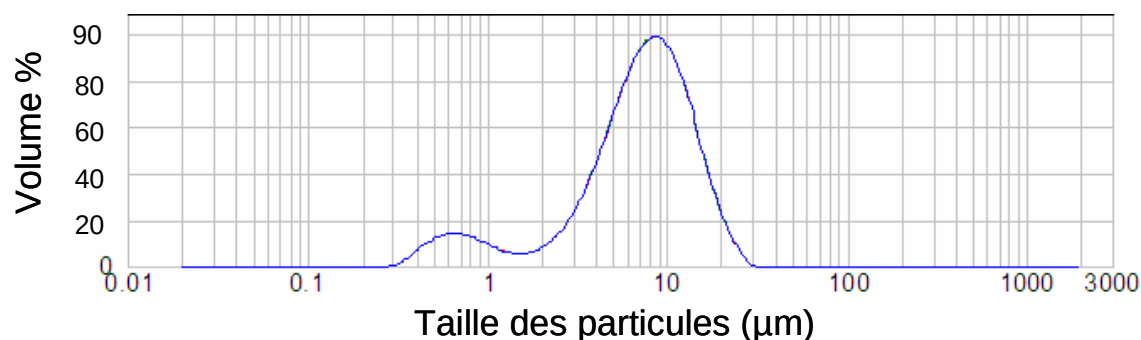


Figure I-1 : Distribution granulométrique de la calcite en poudre.

Des cristaux de $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99,999 %) et de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99,999 %) d'environ 2 μm ont été utilisés tels quels. Des cristaux d'anglésite (PbSO_4) (Sigma-Aldrich, 99,999 %) ont été utilisés après broyage. La distribution granulométrique de l'anglésite après broyage présente trois modes (Figure I-2). Un mode majeur constitué de particules dont la taille moyenne est de l'ordre de 2 μm et deux modes mineurs avec des distributions centrées autour de 0,3 et 8 μm .

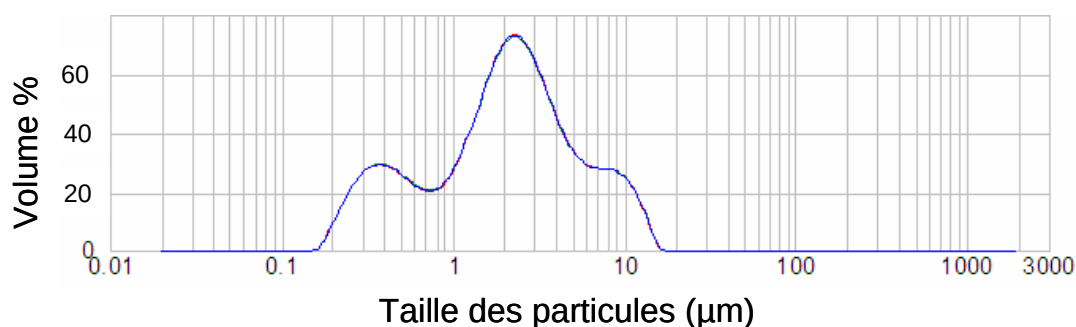


Figure I-2 : Distribution granulométrique de PbSO_4 (anglésite) broyé.

L'eau utilisée est une eau ultra pure (milliQ), du laboratoire de chimie analytique et marine de l'USTL, en équilibre avec une pression partielle de CO_2 équivalente à l'atmosphère. Une eau prééquilibrée en présence de calcite a été aussi utilisée. Une solution de soude (NaOH 1,05M) exempte de carbonate a été préparée avec une eau dégazée ainsi qu'une solution de Na_2CO_3 (0,5 M) avec un produit de 99,8 % de pureté (Sigma-Aldrich).

1.2. Préparation des échantillons

1.2.1. Chambre de réaction en conditions statiques

La Figure I-3 représente le schéma de la chambre de réactivité en conditions statiques construite au laboratoire et utilisée pour étudier la réactivité de microparticules déposées sur un support sous un air contrôlé en humidité relative (HR). De forme cylindrique, elle a un volume total de 15 L.

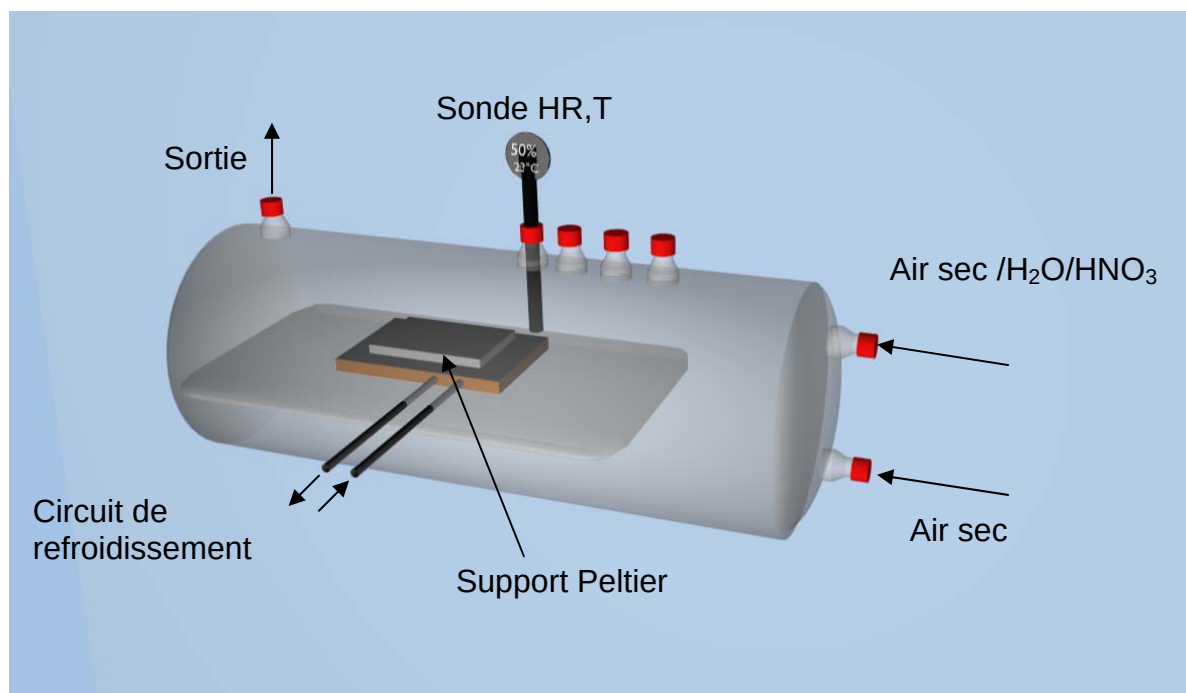


Figure I-3 : Chambre de simulation pour l'étude de la réactivité de microparticules déposées ou impactées sur support sous air contrôlé (Hydrométrie relative, CO_2 , condensation d'eau et HNO_3 gaz en trace).

a) Particules et humidité relative

Dans la chambre, l'atmosphère est contrôlée grâce à deux entrées de gaz situées sur la droite. La première est directement connectée à une bouteille d'air sec (pureté 99 %). La seconde est reliée à un système permettant de contrôler l'humidité relative, dans lequel l'air sec barbote dans de l'eau avant d'être injectée dans le réacteur. Les expériences ont été réalisées à une température moyenne de 20°C . Dans ces conditions, la pression partielle d'eau dans le réacteur varie entre $0,2 \cdot 10^{-2}$ et $2 \cdot 10^{-2}$ bar ce qui correspond à une gamme d'humidité relative comprise entre 10 et 80 %.

b) Condensation d'H₂O sur les microparticules.

Le cristal de calcite est déposé à l'intérieur du réacteur sur un dispositif permettant de contrôler la température. Il est composé d'un élément Peltier refroidissant, de deux résistances chauffantes et d'un contrôleur de température associé à un thermocouple. L'ensemble est monté sur un support en laiton. La température est ajustable dans la gamme -10 à 30°C. Ce dispositif est utilisé pour condenser de l'eau à la surface d'un monocristal de calcite et de microparticules de CdSO₄, ZnSO₄, et PbSO₄ (Figure I-4).

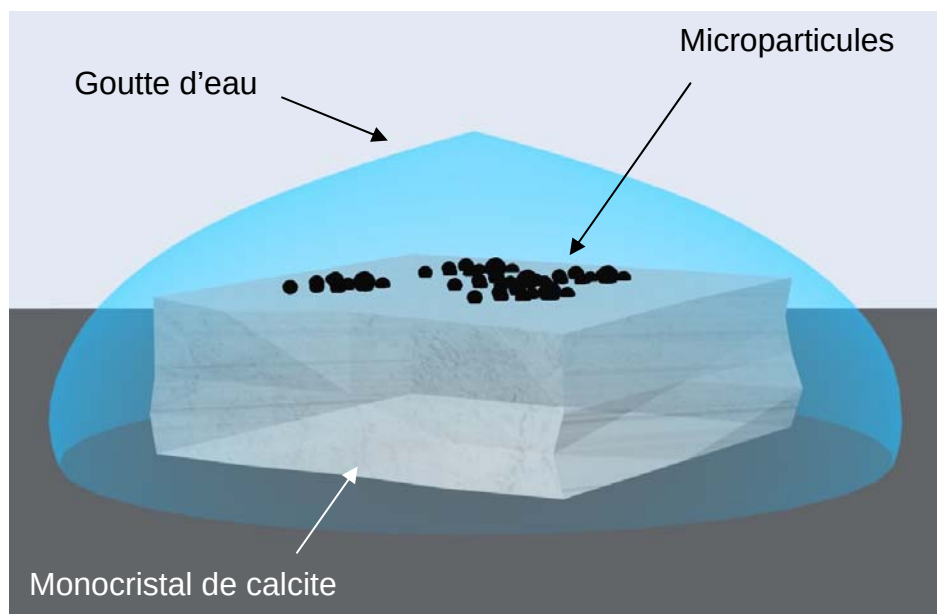


Figure I-4 : Schéma d'un monocristal de calcite immergé dans une goutte d'eau avec des microparticules métalliques en surface.

c) Particules-HNO₃ gaz

La cellule permet d'exposer des particules à de faibles pressions partielles d'acide nitrique gaz. Les traces d'HNO₃ gazeux sont introduites dans la chambre en faisant barboter de l'air dans une solution d'acide nitrique. A 20°C et avec une solution de concentration de 1,5 mol/L, la pression partielle de HNO₃(g) est de $7 \cdot 10^{-6}$ bar soit une concentration gazeuse de $2,7 \cdot 10^{-7}$ mol/L. La pression partielle est calculée à partir de la loi de Henry. Elle établit une relation de proportionnalité entre la pression partielle HNO₃(g) et la concentration HNO₃(l) en phase aqueuse à une température donnée.

1.2.2. Chambre de réaction en condition dynamique

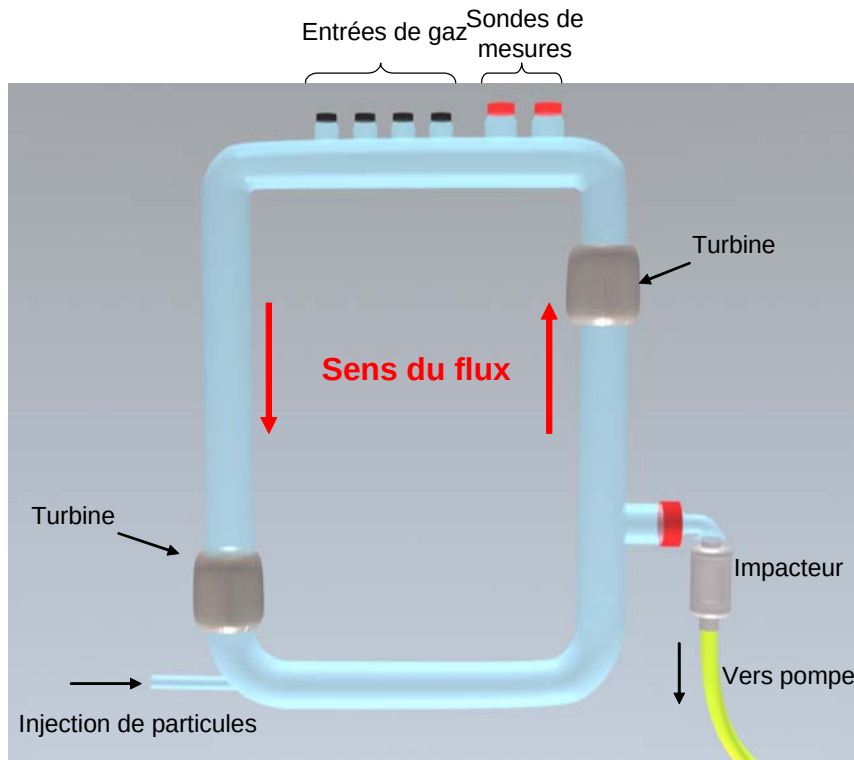


Figure I-5 : Schéma du réacteur dynamique, pour l'étude de l'interaction et de la réactivité de microparticules en suspension sous flux d'air contrôlé (Hydrométrie relative, CO₂); Dimensions : 1,20m×0,75m, diamètre intérieur du tube 0,01 m.

La Figure I-5 représente le réacteur construit au laboratoire pour étudier le comportement des microparticules dans un flux d'air. Son volume est de 33 L. Deux turbines produisent un flux d'air d'une vitesse maximum de 7 m/s, soit un débit volumique de 190 m³/h. Situées dans la partie supérieure, quatre entrées sont prévues pour l'injection de gaz et deux autres permettent d'introduire des sondes de mesures (Humidité Relative (HR), température, pression). Les microparticules sont introduites suivant une direction tangentielle au flux gazeux.

La caractérisation de la nature d'écoulement d'un fluide (air) dans un réacteur de forme tubulaire nécessite le calcul de deux paramètres : le nombre de Knudsen et le nombre de Reynolds. Le nombre de Knudsen K_n est un nombre sans dimension caractérisant la nature de l'écoulement. Il est défini par la relation suivante :

$$\text{Eq. I-1} \quad K_n = \frac{\lambda}{2r_0}$$

$$\text{Eq. I-2} \quad \lambda = \frac{k_B \cdot T}{\pi \cdot \sigma^2 \cdot p \cdot \sqrt{2}}$$

Avec λ le libre parcours moyen issu de la théorie cinétique des gaz dans l'hypothèse où les molécules sont assimilées à des sphères rigides; k_B la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹); T la température (K); σ la section efficace de collision (m); P la pression (Pa); et r_0 le rayon du tube (m). Si $K_n > 1$, l'écoulement est dit moléculaire ; $K_n < 10^{-2}$, l'écoulement est dit visqueux.

Le nombre de Reynolds (R_e) est un nombre sans dimension caractérisant le régime d'écoulement (laminaire ou turbulent). Il est défini par :

$$Eq. I-3 \quad R_e = \frac{2 \cdot u \cdot r_0 \cdot \rho}{\mu}$$

Avec u la vitesse moyenne du fluide (m/s); r_0 le rayon du tube (m); ρ masse volumique du fluide (kg.m⁻³); μ la viscosité dynamique du fluide (Pa.s). $R_e < R_c$: l'écoulement est dit laminaire (R_c est la valeur critique ~ 2000). Ce type d'écoulement se caractérise par des vecteurs vitesses parallèles ; $R_e > R_c$: l'écoulement est dit turbulent. Ce type d'écoulement se caractérise par un mouvement désordonné des molécules.

σ (m)	P (Pa)	T (K)	u (m/s)	ρ (kg.m ⁻³)	μ (Pa.s)
$3,711 \times 10^{-10}$	$1,013 \times 10^5$	300	7	1,18	$1,86 \cdot 10^{-5}$
$K_n = 6,68 \times 10^{-7}$			$R_e = 22\ 260$		

Tableau I-1 : Récapitulatif des propriétés physiques et des conditions expérimentales nécessaires au calcul du nombre de Knudsen (Kn) et du nombre de Reynolds (Re) pour le flux d'air dans le réacteur dynamique ; $r_0 = 0,05$ m (rayon du tube).

Dans notre cas, le type d'écoulement de l'air dans le réacteur est visqueux ($Kn \ll 10^{-2}$) et turbulent ($Re \gg 2000$).

a) Génération des microparticules

Les microparticules sont mises en suspension dans un flux d'air au sein du réacteur dynamique. Elles sont injectées à l'aide d'un générateur à particules (Palas, Modèle RBG-1000) schématisé ci-dessous (Figure I-6).

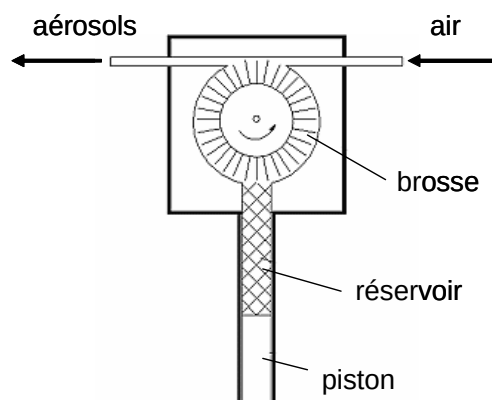


Figure I-6: Schéma du générateur à particules.

Les microparticules (calcite, PbSO_4) sont introduites dans un réservoir de forme cylindrique (Figure I-6). Un piston déplace le réservoir vers une brosse en rotation. La brosse extrait de faibles quantités de microparticules, lesquelles sont entraînées par un flux d'air vers le réacteur. Le débit massique (g/h) est ajustable en modifiant la vitesse de déplacement du piston (mm/h). La gamme de vitesse varie de 1 à 700 mm/h ce qui correspond à un débit de particules compris entre 0,08 à 50 g/h. Une masse totale de 125 mg de particules (calcite, PbSO_4) est introduite dans le générateur à particules. Dans le cas d'un mélange, chaque type de particules est introduit séparément dans le réacteur. Avec une vitesse de déplacement du piston de 10 mm/h, la totalité du réservoir est injectée dans le réacteur en moins de cinq minutes.

b) Collecte des particules par impaction

Un système de prélèvement de microparticules est adapté sur la sortie du réacteur. Il est composé d'un impacteur en cascade DELKATI PM10 et d'une pompe à membrane dont le débit est réglable dans la gamme 5-30 L/min. Les prélèvements sont réalisés à un débit de 10 L/min pour avoir une efficacité de séparation en taille optimum.

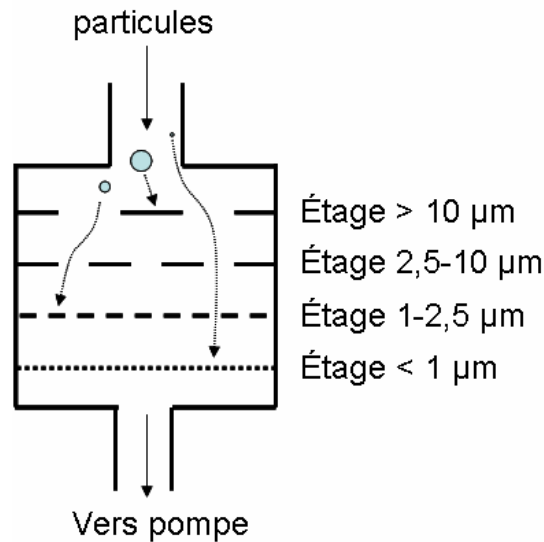


Figure I-7 : Schéma de l'impacteur en cascade DEKATI PM10-2,5.

Chaque étage de l'impacteur collecte les particules en fonction de leur diamètre aérodynamique (Figure I-7). La relation entre le diamètre aérodynamique et le diamètre géométrique s'écrit (Eq. I-4) ¹:

$$\text{Eq. I-4} \quad D_a = D_g \cdot K \sqrt{\frac{\rho_p}{\rho_0}}$$

Où D_a et D_g sont respectivement le diamètre aérodynamique et géométrique, K le facteur de forme, ρ_p et ρ_0 la densité de la particule et celle de référence (1 g/cm^3). La densité des particules est de l'ordre de 3. D'autre part, lors du prélèvement, de l'air pur ($\sim 99 \%$) est injecté à un débit volumique de 10 L/min dans le réacteur pour conserver un débit de prélèvement constant. Les supports d'impactions sont des plaques de silicium ($1 \times 1 \text{ cm}^2$). Un quadrillage est gravé sur ces supports afin de repérer les particules et pouvoir analyser une même particule avec plusieurs instruments.

2. Méthodes et instrumentation

2.1. Microspectrométrie Raman

La microspectrométrie Raman a été utilisée systématiquement pour son information moléculaire et son adaptation aux conditions *in situ*.

2.1.1. La diffusion Raman

La diffusion Raman est issue de l'interaction lumière-matière et résulte des vibrations moléculaires et cristallines. Pour une molécule isolée non linéaire comportant n atomes, $3n-6$ modes normaux de vibrations sont attendus. A chaque mode normal de vibration correspond une coordonnée normale Q^2 . La Figure I-8 représente les états vibrationnels mis en jeu lors de l'excitation d'une molécule.

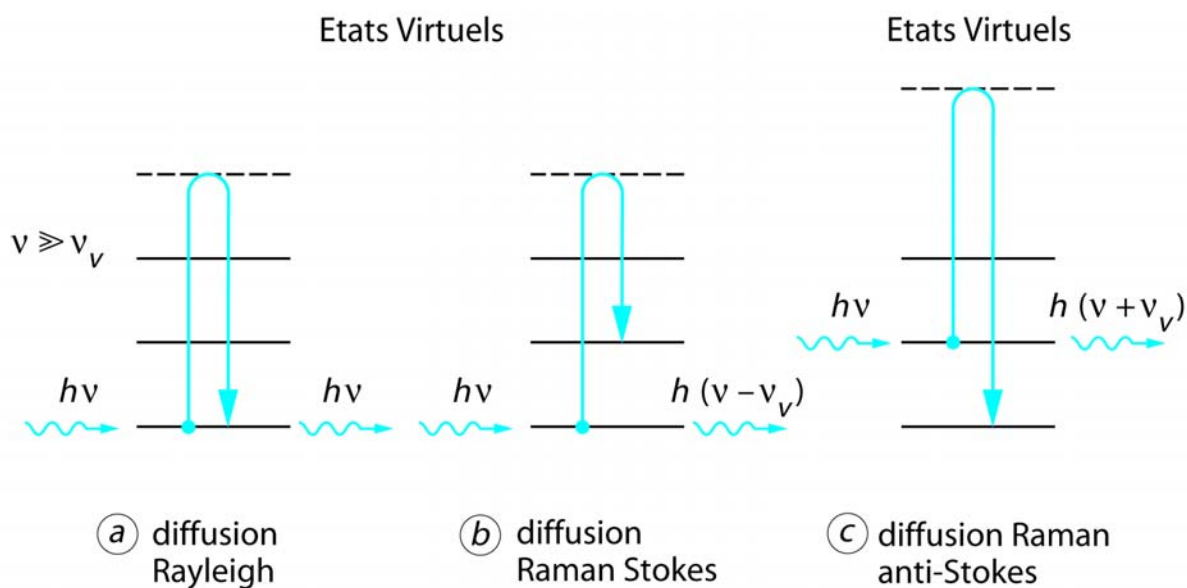


Figure I-8 : Principe de la diffusion Raman.

Le rayonnement incident de fréquence ν est très grand par rapport à la transition vibrationnelle ν_v . Sous l'effet de l'excitation, la molécule diffuse la lumière dans toutes les directions de l'espace, laquelle est composée de deux types de rayonnements :

- un rayonnement diffusé élastiquement : la diffusion Rayleigh (Figure I-8.a). Les photons incidents et réémis ont la même énergie.
- un rayonnement diffusé inélastiquement. Ce dernier se compose de deux contributions : la diffusion Raman Stokes et anti-Stokes (Figure I-8.b-c). La fréquence des photons diffusés est décalée par rapport à la fréquence de la lumière excitatrice de $(-\nu_v)$ pour la diffusion Raman Stokes et de $(+\nu_v)$ pour la diffusion Raman anti-Stokes.

La lumière diffusée (Stokes et Anti-Stokes) contient une information unique et caractéristique des vibrations des liaisons de la molécule sondée.

La diffusion Raman est liée à la variation de la polarisabilité de la molécule lors d'une transition vibrationnelle de l'état i vers l'état j . Pour que la transition soit possible, il est nécessaire que la norme du moment de transition de diffusion P_{ij} soit non nulle:

$$\text{Eq. I-5} \quad P_{ij} = \int \Psi_i \cdot \vec{p} \cdot \Psi_j \cdot dQ \quad \text{où } \vec{p} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E}$$

Avec Ψ la fonction d'onde, Q les coordonnées normales, $\vec{p}$ le moment dipolaire induit, $\vec{\alpha}$ la polarisabilité qui est une grandeur tensorielle et $\vec{E}$ le vecteur champ électrique associé à l'onde incidente. Le système étant soumis au champ électrique $\vec{E}$ de fréquence ν . On peut alors écrire le moment dipolaire induit sous la forme :

$$\text{Eq. I-6} \quad \vec{p} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu t)$$

Au cours de la vibration moléculaire de fréquence ν_v , le nuage électronique est périodiquement déformé en fonction de la distance des atomes induisant un changement de la polarisabilité moléculaire. L'expression simplifiée du moment dipolaire induit devient :

$$\text{Eq. I-7} \quad \vec{p} = \vec{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cdot \cos(2\pi\nu t) + \sum_{Q=0} \frac{d\vec{\alpha}}{dQ} \cdot \frac{Q_0 \vec{E}_0}{2} [\cos(2\pi(\nu + \nu_v)t) + \cos(2\pi(\nu - \nu_v)t)]$$

Dans cette expression, on retrouve les trois composantes de la lumière diffusée par une molécule ayant une transition vibrationnelle ν_v . Les termes en $\cos(2\pi\nu t)$, $\cos(2\pi(\nu + \nu_v)t)$, $\cos(2\pi(\nu - \nu_v)t)$, représentent respectivement la diffusion Rayleigh, Raman anti-Stokes, Raman Stokes. Une vibration sera active en Raman si le moment de transition de diffusion est différent de zéro (Eq. I-5) ou encore :

- $\frac{d\vec{\alpha}}{dQ} \neq 0$.
- Ψ et Q doivent être de même espèce de symétrie (cf. tables de caractères) qu'une des composantes du tenseur α .

L'intensité Raman observée est proportionnelle à $\left| \frac{d\vec{\alpha}}{dQ} \right|^2$. L'activité Raman des modes

de vibration peut être prévue en fonction de la géométrie et de la symétrie de la molécule.

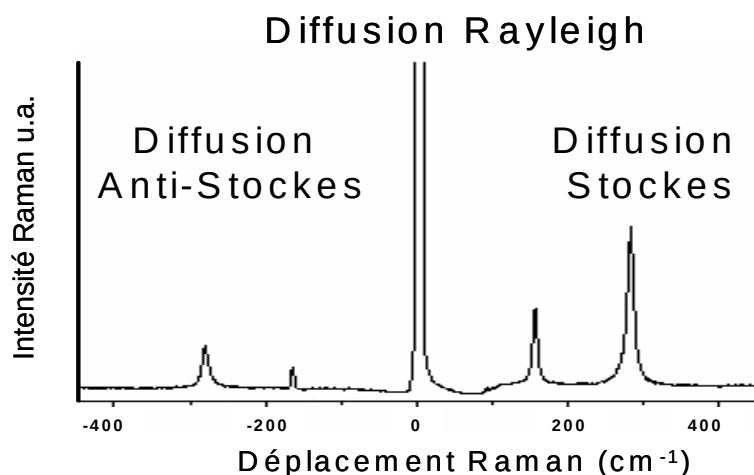


Figure I-9 : Spectre de diffusion Raman Stockes et Anti-Stockes de la calcite, $\lambda_{ex} = 632 \text{ nm}$.

Le spectre Raman (Figure I-9) est constitué par des pics ou bandes repérés par le déplacement Raman exprimé en nombre d'onde ($\bar{\nu} \text{ cm}^{-1}$). Le déplacement Raman représente la différence d'énergie entre deux niveaux vibrationnels. Le spectre Raman d'un composé dans l'état liquide est représentatif des vibrations moléculaires dans les différentes orientations des molécules et de leur dynamique. Dans l'état solide, les molécules sont "figées" dans des sites. Dans le cas de solides cristallisés, les molécules sont ordonnées dans ces sites selon les trois directions de l'espace. Le nombre et l'activité Raman des vibrations moléculaires d'un solide cristallisé dépendent des symétries de site (groupe de site) et du cristal (groupe d'espace). La spectroscopie vibrationnelle des cristaux a été abondamment détaillée dans des travaux antérieurs^{3,4}.

2.1.2. Microspectromètre Raman

Les travaux ont été effectués avec deux types de microspectromètres Raman : LabRAM et Hololab 5000 du centre universitaire de microscopie Raman implanté au LASIR. Le LabRAM est un instrument optimisé pour une excitation laser dans le visible (514-632 nm) et l'Hololab 5000 pour une excitation dans le rouge (785 nm). Ils sont respectivement fabriqués par Jobin-Yvon (Groupe Horiba) et Kaiser Optical System. Ils sont dotés tous les deux des éléments suivants :

- Une source laser monochromatique.
- Un microscope pourvu d'objectifs de grossissement $\times 10$, $\times 50$, $\times 100$.
- Un spectromètre
- Un détecteur

Les deux types d'appareils comportent des éléments optiques analogues mais se différencient par des options instrumentales différentes. Le couplage optique entre les différents éléments s'effectue par des moyens classiques (miroirs et lentilles) pour le LabRAM et par des fibres optiques pour l'Hololab 5000.

a) Source Laser

Le microspectromètre LabRAM fonctionne essentiellement avec une source laser He-Ne délivrant une radiation à 632,82 nm. La puissance en sortie du laser est d'environ 2 mW. La puissance reçue par l'échantillon est modulable sur une gamme de 2 à $2 \cdot 10^{-4}$ mW, grâce à un barillet muni de 7 filtres de densité.

L'Hololab 5000 est équipé d'une diode laser émettant à la longueur d'onde de 785 nm. La puissance en sortie du laser est modulable sur la gamme 10-400 mW correspondant à une puissance reçue par l'échantillon comprise entre 1-13 mW.

b) Microscope

Le LabRAM et l'Hololab 5000 sont respectivement équipés d'un microscope de marque Olympus et Leica, lesquels sont dotés d'objectifs de différents grossissements : $\times 10$, $\times 50$, $\times 100$. L'objectif du microscope permet de focaliser la lumière excitatrice sur l'échantillon. Avec un objectif d'angle de demi-ouverture α (radian), le diamètre d_1 de la tache de focalisation est donné par l'expression⁵ :

$$\text{Eq. I-8} \quad d_1 = \frac{4 \cdot \lambda}{\pi \cdot \alpha}$$

Avec λ la longueur d'onde d'excitation. Dans le cas d'un objectif $\times 100$ avec une ouverture numérique de 0,9 ($ON = n \sin \alpha$), on obtient un diamètre de 0,856 et 1,064 μm pour des longueurs d'ondes respectives de 632,82 et 785 nm.

c) Spectromètres

La diffusion Raman est collectée par l'objectif puis filtrée optiquement par un filtre Super Notch PlusTM qui élimine la lumière excitatrice. Avant l'entrée dans le spectromètre, la lumière diffusée passe par le "trou confocal" (cf annexe I) qui a pour but de limiter la profondeur de la zone diffusante autour du point de focalisation. Le diamètre du trou confocal peut être ajusté entre 0 et 1500 μm sur le LabRAM. L'Hololab 5000 est équipé d'un trou confocal dont le diamètre dépend de la fibre optique de collection. Le Tableau I-2 résume les différentes caractéristiques de chaque spectromètre.

Spectromètres	Réseaux	Détecteurs
LabRAM	1800 traits/mm en réflexion	CCD 2040×512 pixels Refroidi à l'azote liquide
Hololab 5000	2 réseaux entrelacés en transmission ⁶	CCD 1024×128 pixels Refroidi par effet Peltier

Tableau I-2 : Caractéristiques des composants des spectromètres.

L'expression de l'intensité Raman collectée Φ_R par le microscope peut être écrite :

$$Eq. I-9 \quad \Phi_R = K \int_V \int_{\Omega} \left| \tilde{E}_e \cdot \alpha_{XYZ} \cdot E_s \right|^2 dr dV$$

Avec $K = 4\pi^2 \gamma^2 \Phi (v_0 - \Delta v)^4$, $\gamma=1/137$; Φ le flux excitateur, v_0 et Δv sont les nombres d'ondes des radiations excitatrices et Raman. $\tilde{E}_e$ est la transposée du vecteur champ électrique excitateur, E_s le champ électrique de la lumière diffusée, α_{XYZ} est le tenseur Raman de l'échantillon dans le repère de l'instrument XYZ. V est le volume de l'échantillon diffusant et Ω est l'angle solide défini par l'angle de demi-ouverture α de l'objectif. Le tenseur de polarisabilité dans le repère XYZ est relié au tenseur Raman dans le repère du cristal xyz par la relation suivante :

$$Eq. I-10 \quad \alpha_{XYZ} = \tilde{R} \cdot \alpha_{xyz} \cdot R$$

Avec R ($\tilde{R}$) est la matrice de rotation (et sa transposée) définie par rapport aux angles d'Euler. Les spectres Raman des particules cristallisées avec une taille inférieure à la résolution spatiale ($1 \mu m^3$) sont dépendants de l'orientation. Par contre, les spectres Raman des composés amorphes ou de cristaux de taille bien inférieure à la résolution spatiale et orientés de façon aléatoire, présentent les caractéristiques des spectres de poudre présentés dans les banques de spectres Raman. La résolution en profondeur peut être réduite à $2 \mu m$ en fermant le trou confocal. Cette résolution en profondeur est sensiblement réduite dans le cas de composés absorbants⁷.

2.1.3. Collection automatisée des spectres

L'imagerie Raman a pour but de représenter la distribution spatiale de composés identifiés par le spectre Raman. Le principe d'acquisition d'une image reste le même quel que

soit le microspectromètre. Une zone maximale d'échantillon de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ est choisie par microscopie optique pour être analysée point par point par microspectrométrie Raman.

A l'aide d'une platine motorisée XY, les acquisitions spectrales s'effectuent à température ambiante ou à différentes températures (plage de température disponible -170°C à $+300^\circ\text{C}$) en utilisant une platine (Linkam Oxford instrument) adaptable sur la platine du microscope. Les microdéplacements, en X et en Y, peuvent être choisis entre plusieurs micromètres et $0,1 \mu\text{m}$. Un système d'autofocalisation de l'objectif (cf annexe II) à la surface de l'échantillon permet d'automatiser le système de collection de l'image Raman. Le choix d'un pas de déplacement de l'ordre de grandeur du diamètre de la tache de focalisation ($\sim 1 \mu\text{m}$) permet de balayer toute la surface par le spot laser dans un temps d'acquisition raisonnable. La puissance laser et le temps d'acquisition d'un spectre doivent être un compromis entre le rapport signal sur bruit du spectre et la destruction de l'échantillon. L'absence de dommages est constatée en comparant les images optiques avant et après acquisition des spectres Raman de la surface. Nos conditions expérimentales ont été optimisées pour travailler à une puissance de 2 mW à la surface de l'échantillon. Les spectres Raman de la surface sont organisés en une matrice ($m \times n \times \lambda$) à trois dimensions. "m" et "n" sont les nombres de spectres enregistrés suivant la longueur et la largeur de la surface et λ représente le nombre de points du spectre lesquels ; sont différents en fonction de l'instrument (Tableau I-3).

Spectromètres	Nombre de points par spectre (λ)	Domaine spectral par spectre	Résolution
LabRAM	2040	1000 cm^{-1}	4 cm^{-1}
Hololab 5000	1024	1700 cm^{-1}	6 cm^{-1}

Tableau I-3 : Présentation du nombre de points par spectre (λ), du domaine spectral par spectre et de la résolution en fonction du type de spectromètre.

Pour chaque échantillon, ($m \times n$) spectres sont enregistrés. Chaque spectre est représentatif d'une micro-zone de surface repérée par les déplacements X et Y. La taille des pixels est définie par les pas de déplacement x et y. Dans notre cas, chaque spectre de pixel est représentatif de $1 \mu\text{m}^2$ de surface. Un prétraitement des spectres inclus dans le logiciel d'acquisition de l'appareil permet de s'affranchir des pics aléatoires, ce qui est le cas avec les rayons cosmiques.

Le choix des déplacements X et Y doit tenir compte également de la taille du point de focalisation de l'objectif tout en gardant un temps de collection des spectres qui soit

raisonnable. Le temps d'acquisition des spectres en chaque point d'analyse a été optimisé à 20 secondes. L'exemple suivant montre bien les choix méthodologiques (Figure I-10).

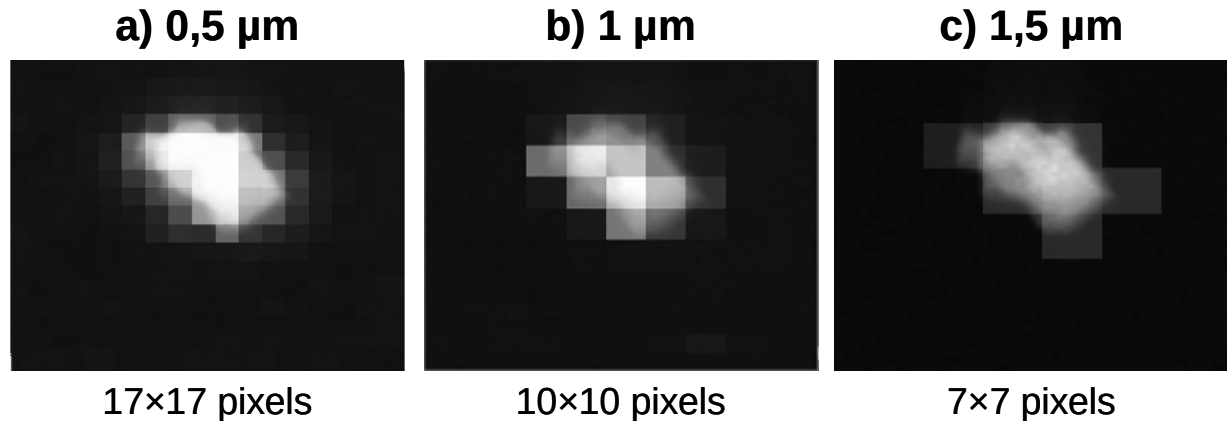


Figure I-10 : Superposition de l'image optique et de l'image Raman ($\lambda_{ex}=632nm$) correspondante d'une particule de calcite impactée sur du silicium. Chaque image Raman représente une surface de $10\times10\mu m^2$. Chaque image a été acquise avec une taille de pixel différente : 0,5, 1 et 1,5 μm , ce qui correspond à un nombre de pixels total de 17×17 , 10×10 , 7×7 respectivement.

L'acquisition de trois images Raman a été effectuée sur une particule de calcite impactée sur une lame de silicium. La Figure I-10 représente la superposition de l'image optique (arrière plan) et Raman (premier plan) en fonction de la taille des pixels. La surface totale est de $10\times10\mu m^2$ et l'autofocus a été utilisé pour les trois images Raman. Les pixels en nuance de gris signalent la présence de calcite. L'intensité d'un pixel est proportionnelle à l'aire sous pic de la raie Raman à 1086 cm^{-1} relative à la calcite. Un pixel de couleur blanche correspond à la plus forte contribution de la raie sur un intervalle spectral centré sur celle-ci.

L'image Raman de la Figure I-10.a a été enregistrée avec un déplacement latéral inférieur ($0,5\mu m$) au diamètre du spot laser ($\sim 1\mu m$). Elle reproduit correctement la forme de la particule. La superposition des images fait apparaître que certains pixels de l'image Raman, révélant la présence de calcite, ne correspondent pas exactement à ce que l'on observe sur l'image optique. La seconde image Raman (Figure I-10.b) a été prise avec un déplacement proche du diamètre du spot laser ($1\mu m$). La forme de la particule est correctement représentée mais avec moins de précision que la précédente. La Figure I-10.c montre bien qu'un déplacement latéral supérieur à $1\mu m$ n'est pas adapté pour l'étude de particules. Bien que la distribution soit respectée, l'aspect de la particule n'est pas représentatif de la morphologie.

La comparaison de ces trois images (Figure I-10) montre que le compromis choisi, à savoir un pixel de $1\mu m$, respecte la morphologie de la particule, est en accord avec la résolution spatiale et n'induit pas des temps d'acquisition prohibitifs.

Pour avoir une analyse la plus représentative de la surface de l'échantillon, l'optimisation de l'ouverture du trou confocal a été nécessaire. Comme cela a été souligné dans le paragraphe précédent, le trou confocal permet d'ajuster la résolution axiale en fonction du rapport signal/bruit. Deux images Raman ont été prises avec deux diamètres différents de trou confocal, les autres paramètres étant identiques.

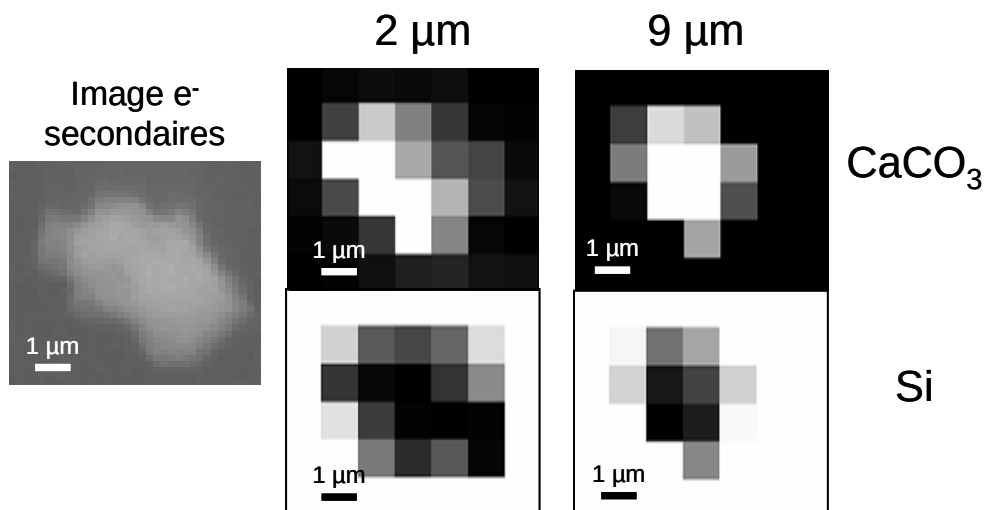


Figure I-11 : Images Raman d'une particule de calcite impactée sur du silicium prises avec un diamètre de trou confocal de 200 et 800 μm correspondant respectivement à une profondeur d'analyse de 2 et 9 μm .

Les images Raman ont été prises sur le même échantillon de calcite utilisé précédemment. La Figure I-11 représente la distribution spatiale de la calcite et du silicium pour deux diamètres différents de trou confocal, 200 et 800 μm , correspondant respectivement à une profondeur d'analyse de 2 et 9 μm ⁸. Les raies Raman $\nu_{1,\text{Calcite}} = 1086 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{1,\text{Si}} = 520,7 \text{ cm}^{-1}$ ont été intégrées sur toute l'image Raman pour construire leurs distributions respectives. La contribution du signal du silicium est moins importante sur les pixels où se situe la particule pour un diamètre de trou confocal de 200 μm , ce qui se traduit par une profondeur d'analyse plus petite par rapport à une ouverture de trou confocal plus large (800 μm). De façon à avoir une analyse la plus représentative de la surface de l'échantillon, la valeur de 200 μm a été retenue comme diamètre de trou confocal, laquelle est la plus appropriée à notre étude.

La comparaison de chaque spectre de pixels avec des banques de spectres Raman grâce à un logiciel de recherche et de comparaison de spectres (ID 301 software Thermo Galactic) peut permettre d'identifier les composés présents dans le pixel considéré. Toutefois, les spectres de pixels sont souvent représentatifs de mélanges avec parfois de larges recouvrements spectraux dont la résolution a nécessité un traitement numérique multivarié (MCR).

2.1.4. Résolution de spectres et imagerie

a) *Méthodes d'imageries conventionnelles*

Deux méthodes de reconstitution d'images Raman sont proposées par le logiciel de l'instrument :

- L'intégration de l'intensité sur un intervalle spectral :

Cette méthode consiste à calculer l'aire sous pic d'une bande Raman caractéristique enregistrée sur un domaine spectral judicieusement choisi. En considérant que la raie du composé se situe entre les nombres d'ondes ν_1 et ν_2 , le programme calcule l'aire sous pic $A(m,n)$ pour chaque spectre SP, enregistré et situé au point de coordonnées (m,n) :

$$Eq. I-11 \quad A(m, n) = \int_{\nu_1}^{\nu_2} SP(m, n, \bar{\nu}) d\bar{\nu}$$

L'image sera alors constituée à partir des valeurs de A . Il est possible d'utiliser d'autres caractéristiques des raies spectrales comme leur largeur à mi-hauteur. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir être appliquée pendant l'acquisition des spectres. Elle présente l'inconvénient majeur de ne devoir être appliquée qu'à des raies bien résolues spectralement et bien identifiées à un composé.

- La décomposition de spectres modèles :

La méthode suppose la connaissance a priori des composés dans le mélange. En considérant que "n" composés sont présents, cette méthode décompose chaque spectre expérimental SP comme la somme de spectres modèles, pondérés des coefficients k_n associés à chaque composé. A partir des "n" spectres modèles (de référence) $M_1, M_2, \dots, M_n$. Chaque spectre des pixels SP s'exprime comme suit :

$$Eq. I-12 \quad SP(m, n, \bar{\nu}) = \sum_{i=1}^n k_i(m, n) \cdot M_i(\bar{\nu})$$

La détermination des coefficients $k_1, k_2, \dots, k_n$ est obtenue par minimalisation de l'erreur par la méthode des moindres carrés. La répartition spatiale du composé "n" sera donc établie à partir des coefficients k_n calculés pour chaque pixel de coordonnées (x, y) .

Ces deux méthodes présentent chacune un inconvénient. L'une exige la connaissance a priori des composés contenus dans l'échantillon, et l'autre la non superposition des bandes Raman caractéristiques.

b) Méthodes par traitement multivarié

Différentes méthodes de traitements multivariés de données spectrales (Multivariate Curve Resolution MCR) sont proposées : Analyse en Composante Principale (ACP), Multivariate Curve Resolution- Alternating Least Square (MCR-ALS), Orthogonal Projection Approach (OPA) etc... La méthode SIMPLISMA a été utilisée avec succès sans la connaissance a priori des composés et avec un large recouvrement spectral des bandes caractéristiques.

Il a été nécessaire d'utiliser une méthode de traitement des spectres de pixels qui permette d'extraire les spectres d'espèces pures sans a priori et de reconstruire la répartition spatiale correspondante. La méthode d'analyse de mélanges de spectres utilisée dans ce travail est la méthode SIMPLISMA (SIMPLe-to-use-Interactive Self-modeling Mixture Analysis). La méthode SIMPLISMA a été publiée en 1991 par W. Windig et J. Guilment⁹. Les fondements de la méthode SIMPLISMA et les différentes évolutions sont exposés en détail dans différents travaux¹⁰⁻¹². La version utilisée dans notre travail est la version SIMPLISMA X écrite spécialement par W. Windig pour l'imagerie Raman¹³.

Après acquisition des spectres de pixels, les données sont enregistrées sous forme d'une matrice en trois dimensions schématisée par la matrice ($m \times n \times \lambda$) de la Figure I-12. Les parallélépipèdes représentent les spectres Raman en fonction de la position dans le plan (x,y) et l'axe z correspond au déplacement Raman.

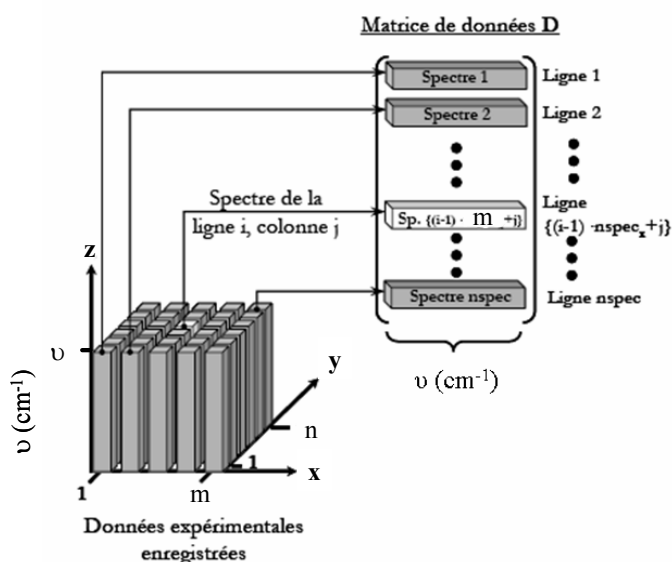


Figure I-12 : Représentation de la conversion de spectres de pixels (données expérimentales) en la matrice des spectres D utilisée dans la procédure SIMPLISMA.

La matrice est dépliée en deux dimensions, elle est appelée "matrice de données" D ($n_{\text{spec}} \times \lambda$) où $n_{\text{spec}} = m \times n$ est le nombre total de spectres, et λ est le nombre total de points dont est composé le spectre Raman. Ce nombre est égal à 2040 ou 1024 points en fonction de l'instrument utilisé.

La matrice D s'exprime par :

$$\text{Eq. I-13} \quad D = C \cdot P^T + E$$

Où D est la matrice des spectres expérimentaux (Figure I-13), C la matrice des concentrations spectrales et P^T la matrice transposée des spectres purs, E représente la matrice des erreurs.

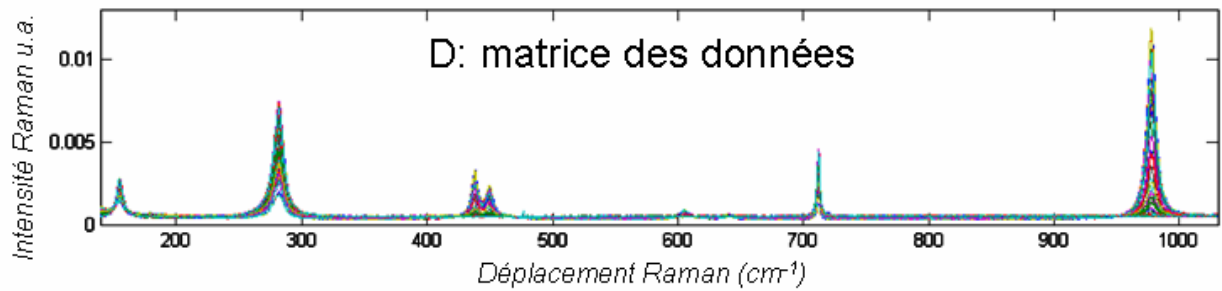


Figure I-13 : Exemple de représentation d'une matrice de données, dans le cas d'une image Raman composée de 12×12 pixels.

La résolution de l'équation Eq. I-13 permet l'extraction des spectres Raman des espèces pures de la surface analysée. Les espèces sont identifiées en comparant les spectres extraits (Figure I-14 $p_1 - p_2$) aux spectres des banques de spectres Raman.

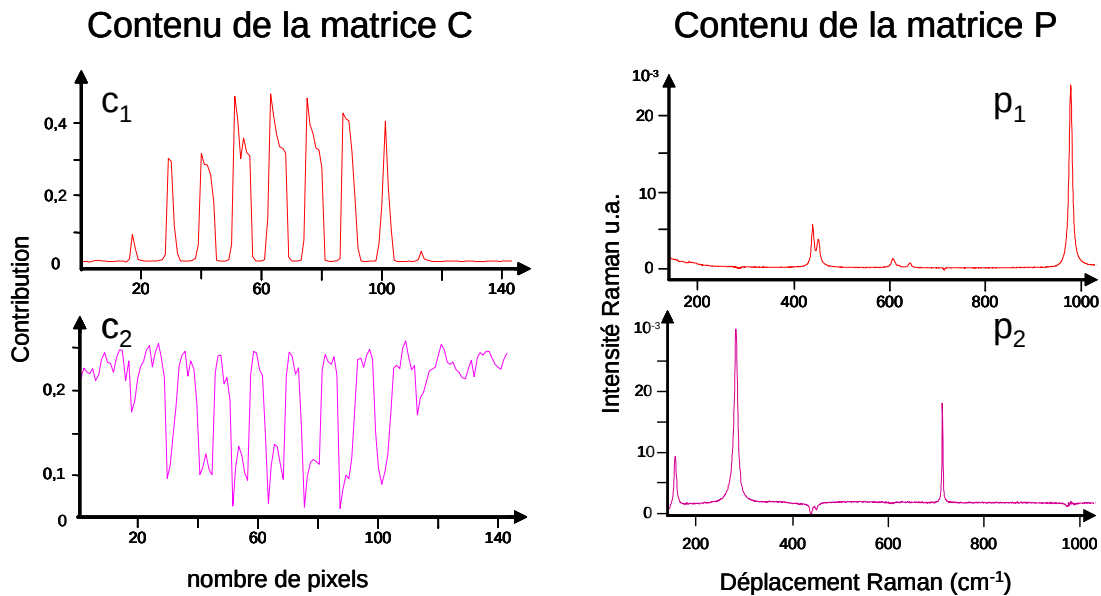


Figure I-14 : Représentation du contenu des matrices C et P; c_1 et c_2 représentent les contributions des spectres purs p_1 et p_2 sur les $m \times n$ pixels (ici 144 pixels).

Les images Raman des espèces moléculaires sont reconstituées pixel par pixel à partir de la matrice des concentrations spectrales C (Figure I-14).

La Figure I-15 représente la distribution spatiale des deux variables pures extraites. Chaque image Raman est reconstruite à partir des contributions c_1 et c_2 contenues dans la matrice C . La contribution d'une variable pure sur un pixel est traduite en niveaux de gris. Un pixel de couleur blanche correspond à une contribution maximum et inversement pour un pixel de couleur noire.

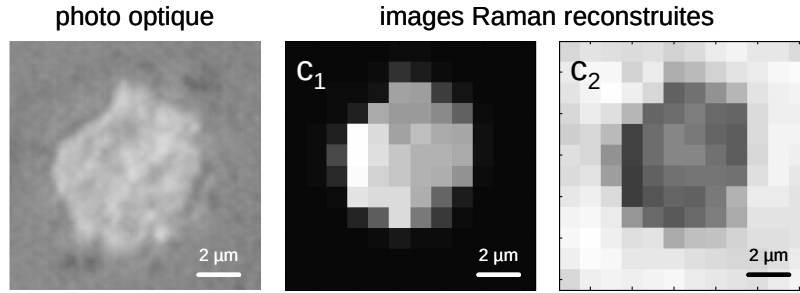


Figure I-15 : Photo optique de la zone analysée, c_1 et c_2 sont les images Raman reconstruites à partir des contributions de chaque variable pure (c_1 et c_2), stockées dans la matrice C .

La validation du calcul est faite en calculant les différences entre la matrice expérimentale D et celle calculée par la procédure $D^{\text{recons}} = C \cdot P^T$. L'équation utilisée pour quantifier cette différence est la suivante :

$$\text{Eq. I-14} \quad \text{RRSSQ} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{\text{nspec}} \sum_{j=1}^{p_{ij}} (d_{ij} - d_{ij}^{\text{recons}})^2}{\sum_{i=1}^{\text{nspec}} \sum_{j=1}^{p_{ij}} d_{ij}^2}}$$

Avec RRSSQ pour “Relative Root Sum of Square”, d_{ij} . (et d_{ij}^{recons} .) représente tous les éléments de la matrice D (respectivement D^{recons}).(Figure I-16)

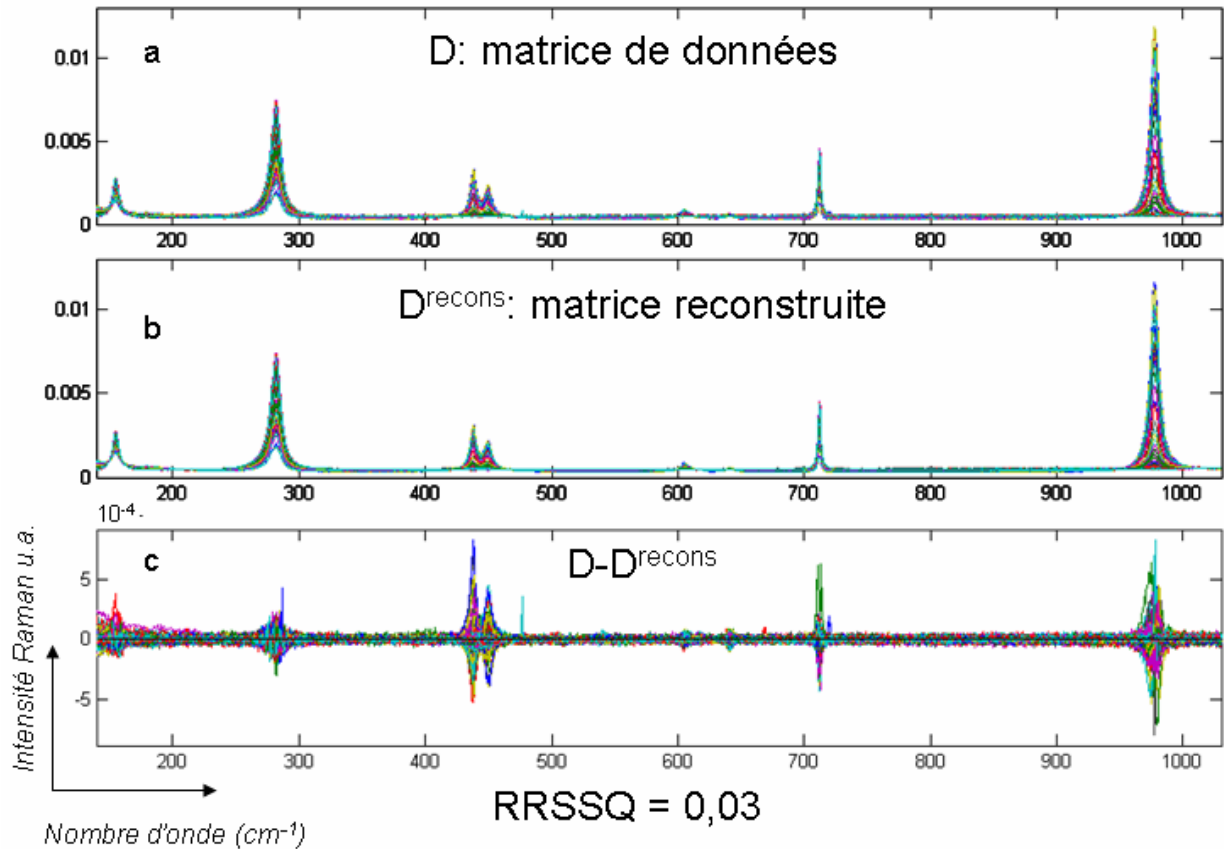


Figure I-16 : Représentation des différents spectres utilisés lors de la procédure d'extraction des variables pures; a) spectres expérimentaux (D^{exp}); b) spectres calculés (D^{recons}) à partir des variables pures p_1 et p_2 ; c) différence $D^{exp} - D^{recons}$.

Les valeurs de RRSSQ sont comprises entre 1 et 0, où 0 représente le cas idéal. Une valeur de 0,03 représente un cas typique d'une bonne résolution par SIMPLISMA.

2.2. Microspectrométrie d'émission X

2.2.1. Microscope électronique à balayage environnemental (MEBE)

Des images électroniques des surfaces d'échantillons sont obtenues en utilisant un microscope électronique à balayage environnemental (MEBE) (Quanta 200 FEI) implanté au laboratoire "Processus et Bilans des Domaines Sédimentaires" (UMR CNRS 8110) de l'USTL. L'originalité de ce microscope réside dans le fait qu'il permet de travailler sur un échantillon peu conducteur, sans aucun traitement préalable, contrairement à un microscope électronique à balayage conventionnel. L'atmosphère de la chambre, où est placé l'échantillon, est chargée en vapeur d'eau. Les mesures ont été effectuées à une humidité relative de 30 % et

une pression de 9.10^{-4} bar. Les images sont obtenues soit en électrons rétrodiffusés (BSE) ou soit en électrons secondaires (SE). Le voltage de la source est gardé constant à 20 kV.

2.2.2. Emission X

Le microscope est équipé d'un spectromètre X fonctionnant par dispersion d'énergie (EDS). L'impact d'un faisceau d'électrons avec la matière provoque l'émission de rayons X (RX). Cette émission est détectée et dispersée en énergie (EDS). Le spectre est caractéristique des éléments de l'échantillon. Les éléments légers ($Z < 11$) ne sont généralement pas détectés avec ce type d'appareil.

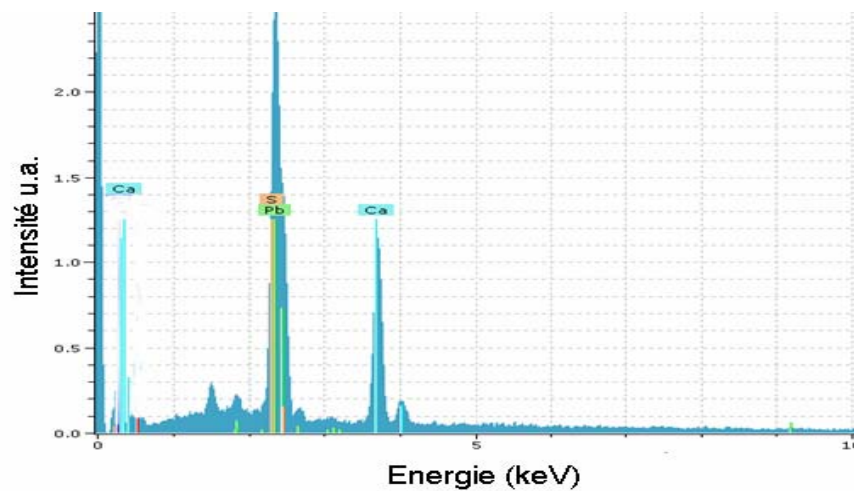


Figure I-17 : Exemple de spectre EDS d'un échantillon contenant du sulfate de plomb et de la calcite.

Le spectre d'émission X d'un micro-échantillon contenant du sulfate de plomb et de la calcite est représenté sur la Figure I-17. La résolution spatiale est de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$ ¹⁴. Cet exemple montre que les raies S $K\alpha$ et Pb $M\alpha$ se recouvrent spectralement. Une décomposition spectrale est nécessaire pour séparer les deux contributions. L'intensité intégrée des pics peut être utilisée pour une quantification des éléments dans un volume de matière analysée¹⁹. Toutefois, une analyse quantitative nécessite l'utilisation de produits de référence.

2.2.3. Imagerie X

En sélectionnant un pic, et en intégrant l'aire sous pic, on peut obtenir une cartographie des éléments en balayant la surface de l'échantillon avec une résolution latérale de l'ordre du $1 \mu\text{m}^2$.

2.3. Analyse automatique d'image

L'analyse d'image automatisée a été utilisée, dans notre cas, à partir des images en électrons rétrodiffusés (BSE) et secondaires (SE) pour différencier deux types d'objets (calcite et PbSO_4) dans une image. Ainsi, nous avons pu déterminer le nombre et les tailles d'objets de chaque type dans l'image. Les particules en suspension (CaCO_3 et PbSO_4) sont collectées par impaction sur des lames de silicium et forment des spots. Les images correspondent au centre du spot d'impaction. Les images BSE et SE sont obtenues avec un grossissement $\times 260$ et ont une aire de $500 \times 400 \mu\text{m}^2$. L'image numérique est constituée de $11,6 \times 10^6$ pixels contenant différentes intensités lumineuses et différents contrastes. Chaque pixel a une aire de $0,125 \times 0,125 \mu\text{m}^2$. L'intensité des électrons BSE augmente avec le numéro atomique de l'élément. L'élément plomb ($Z=82$) apparaît blanc sur les images. Par contre, il est plus difficile de discerner la nuance de gris entre le calcium ($Z=20$) et le silicium du support ($Z=14$). Les électrons SE dépendent uniquement de la morphologie des particules. Le traitement par analyse d'image automatisée a été effectué avec le logiciel Image Pro Plus 4.5. La procédure utilisée est décrite succinctement dans le paragraphe suivant.

Afin d'améliorer le contraste entre la calcite et le silicium, l'image SE est "coloriée" en bleu. Dans la superposition des images BSE et SE, les objets PbSO_4 apparaissent en clair, les objets CaCO_3 apparaissent en bleu cyan sur un fond foncé (Figure I-18). L'analyse automatisée d'image est effectuée sur ces images modifiées en couleur. La procédure de calcul¹⁵ dénombre les particules de chaque type et évalue les surfaces en se basant sur la forme du contour pour chaque particule.

Toutes les ressources du logiciel sont utilisées pour s'affranchir au mieux des effets de bord. Les pixels isolés sont exclus systématiquement du dénombrement. La Figure I-18 permet de visualiser le mode de calcul du diamètre géométrique moyen (D_g) d'une particule à partir de sa surface.

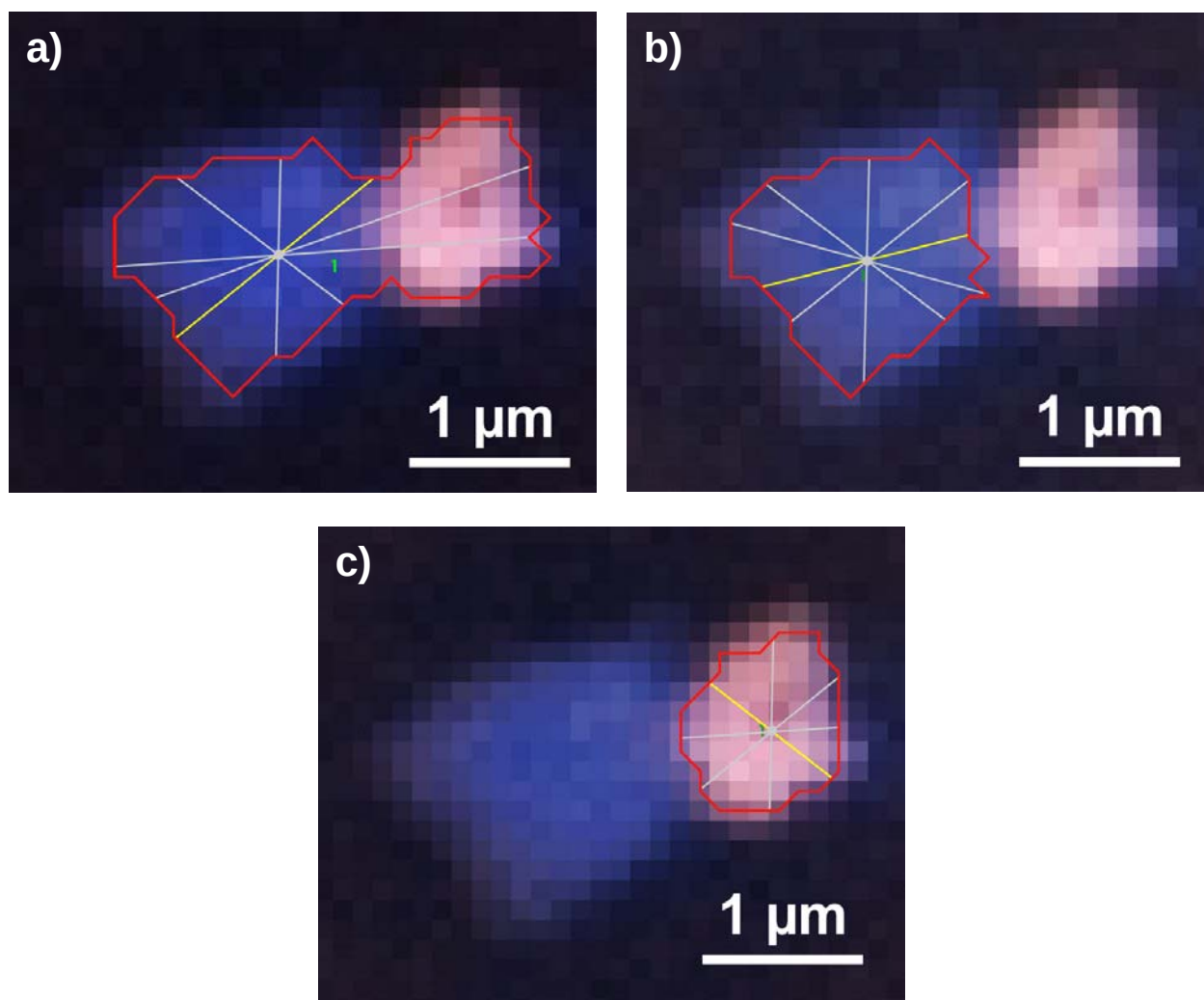


Figure I-18: Mode de calcul du diamètre géométrique moyen (D_g) d'une particule a) pour l'agrégat; b) pour la particule de calcite ; c) pour la particule de $PbSO_4$. Le diamètre moyen calculé par la procédure est représenté par un trait jaune.

Les particules sont ensuite comptabilisées par classe en fonction de leurs diamètres géométriques moyens. Les classes se répartissent selon une gamme de diamètres géométriques moyens (D_g) comprise entre 0,5 et 10 μm . Elles sont séparées à intervalles réguliers et égaux à 0,5 μm ce qui correspond à 21 classes granulométriques. La distribution granulométrique des particules impactées est construite en appliquant la formule suivante à chaque classe granulométrique d'intervalle $[D_i ; D_j]$ ^{1,16} :

$$Eq. I-15 \quad \frac{dN(i, j)}{d \log(D_i, j)} = f(\log D_g)$$

Où $dN(i, j)$ est le nombre de particules déterminé par analyse d'images automatisé pour la classe granulométrique d'intervalle $[D_i ; D_j]$; D_g est le diamètre moyen dans l'intervalle $[D_i ; D_j]$. Elle permet de reproduire des distributions d'aérosols prélevés naturellement.^{1,16} Toutes

les distributions granulométriques présentées dans ce travail sont calculées à partir de l'équation Eq. I-15.

2.4. Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol (ToF-SIMS)

2.4.1. Principe

La spectrométrie ToF-S-SIMS a été utilisée pour sa grande sensibilité à détecter les espèces chimiques de l'extrême surface. Elle est basée sur le mode statique d'émission ionique secondaire. Par opposition au SIMS dynamique, méthode d'analyse élémentaire qui par essence dégrade et érode la surface bombardée, le ToF S-SIMS met en oeuvre une dose totale d'ions primaires inférieure à 10^{12} ions par cm^2 soit un ion primaire pour 1000 atomes de la surface. Le ToF S-SIMS est en conséquence une méthode d'ionisation douce et permet l'analyse moléculaire de surface. Sa principale application est l'analyse élémentaire et moléculaire à très haute sensibilité de traces en extrême surface. On peut, grâce à un dispositif de balayage du faisceau d'ions primaires, obtenir une cartographie à une résolution submicronique des différents éléments et espèces moléculaires présents à la surface. Le ToF-S-SIMS est basé sur la détection des ions secondaires produits sous l'effet d'un bombardement d'ions primaires incidents d'énergie comprise entre 0,1 et 50 keV. L'impact d'un ion ou d'une molécule possédant une énergie de quelques keV produit l'émission de rayonnement et de particules de différentes natures : des photons, des électrons secondaires, des particules neutres (atomes et molécules), des ions secondaires positifs et négatifs caractéristiques de l'échantillon (Figure I-19).

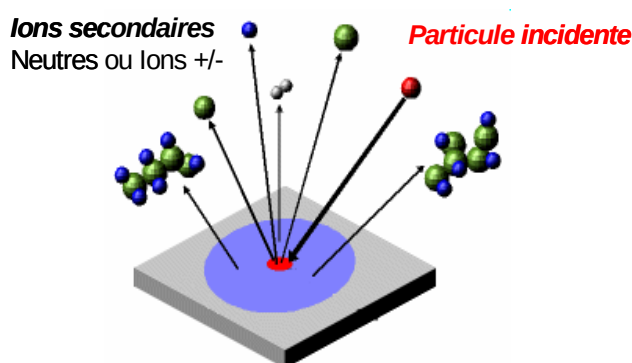


Figure I-19 : Schéma représentant une collision en cascade initiée par l'impact d'un ion primaire, lequel engendre l'émission de particules neutres, d'électrons, et des ions secondaires positifs et négatifs.

La profondeur d'implantation varie de 40 Å à plus de 150 Å selon la nature du substrat et des ions primaires. Le transfert de l'énergie nécessaire à la désorption des particules secondaires, se trouvant dans la première couche atomique ou moléculaire de la surface, s'effectue en un temps très court (10^{-11} s à 10^{-12} s). La profondeur d'émission SIMS est très faible de 0,2 à 0,5 nm faisant du SIMS une des techniques les plus sensibles à l'extrême surface.

2.4.2. SIMS statique

Le SIMS "statique" utilisant des intensités primaires faibles (courant $I_p < 1$ nA / cm² soit une dose totale des ions primaires $< 10^{12}$ ions /cm²), la pulvérisation de l'échantillon est très faible (1 Å/h). Une fraction seulement de la première couche moléculaire (ou atomique) est consommée au cours d'une analyse. En régime "statique", chaque impact d'ion primaire peut être considéré comme un événement indépendant et isolé et l'énergie transmise à la surface est suffisamment faible pour désorber des molécules intactes ou induire une fragmentation faible. Le SIMS statique peut être considérée comme une méthode d'ionisation douce. De plus, peu de matière est émise évitant la formation de plasma donnant lieu à de nombreux réarrangements et recombinaisons. En mode SIMS statique, il est ainsi possible d'obtenir une information "moléculaire".

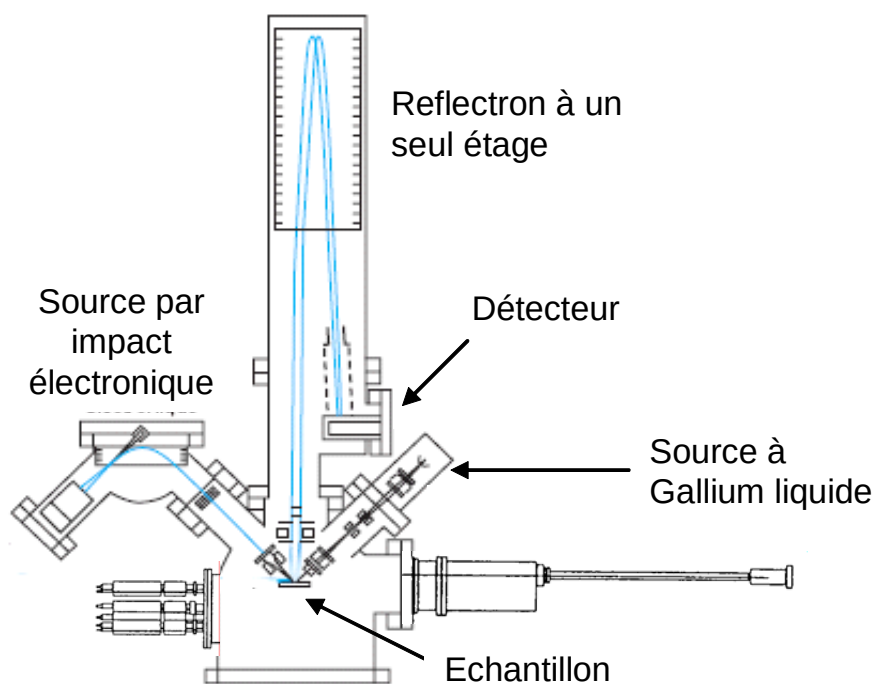
2.4.3. Appareillage

Figure I-20 : Représentation schématique de l'instrument Cameca type TOF S-SIMS IV du laboratoire MiTAC (Micro and Trace Analysis Center) du département de Chimie à l'Université d'Anvers (Belgique).

L'appareil utilisé est un instrument Cameca (type ION –TOF IV) implanté au département de chimie de l'Université d'Anvers (Figure I-20). Les détails techniques de l'appareil sont décrits dans une publication antérieure¹⁷. Le mode "statique", en raison du faible taux d'émission d'ions secondaires, impose une instrumentation de très grande sensibilité. La technique du temps de vol caractérisée par une grande transmission de l'ordre de 50 % et une détection parallèle simultanée de tous les ions (et non séquentielle) est parfaitement adaptée au SIMS statique. De plus, l'adjonction de réflectron permet d'atteindre des résolutions en masse $M/\Delta M > 10.000$ nécessaires pour tirer profit des informations moléculaires.

a) Sources d'ions primaires

Les ions secondaires sont émis sous impact d'un faisceau pulsé très court (1 ns) d'ions primaires. La nature des ions utilisés détermine les caractéristiques de l'analyse : source d'ions césium Cs^+ 8 keV pour l'analyse spectroscopique et moléculaire, source mono-isotopique d'ions gallium $^{69}\text{Ga}^+$ 25 keV pour l'imagerie.

b) Analyseur de masse en temps de vol

L'analyseur extrait les ions secondaires créés par le bombardement des ions primaires. Ces ions émis sont focalisés et envoyés dans le tube d'analyse avec une même énergie cinétique. Le temps de parcours des particules pulvérisées dans l'analyseur est proportionnel à la racine carrée de la masse de cette particule. C'est le principe physique de l'analyseur à temps de vol (T.O.F.). Au sommet de ce tube se trouve un miroir électrostatique (reflectron). Le reflectron permet de renvoyer les ions vers le détecteur en compensant les différences d'énergie des ions secondaires. Il permet ainsi d'augmenter la résolution en masse de l'analyseur.

c) Neutraliseur

Le bombardement de surfaces isolantes crée une accumulation de charges électriques qui détériore gravement ou empêche la détection des ions secondaires. Il est alors nécessaire de neutraliser la surface par un flux correctement ajusté d'électrons à faible énergie. La faible intensité d'ions primaires et la possibilité de travailler en régime pulsé (tirs d'électrons alternés avec les tirs d'ions) permet, en régime statique, de trouver un équilibre satisfaisant sur tout type de surfaces isolantes.

d) Les spectres de masse

Les spectres de masse donnent l'intensité des ions secondaires détectés en fonction de leur masse indiquée par le rapport masse sur charge (m/z). Du fait des mécanismes de formation, les ions secondaires positifs et négatifs sont très généralement monochargés ($z = \pm 1$). Le spectre d'ions positifs est dominé par les espèces électropositives (ex : Li^+ , Na^+ , K^+ ,...) et le spectre d'ions négatifs par les espèces électronégatives (ex : F^- , Cl^- , O^- ,...). Les produits organiques sont reconnaissables à leur fragmentation spécifique et aux ions moléculaires produits.

e) Les images ioniques

Les images sont obtenues en mode microsonde : le faisceau d'ions primaires réduit à un spot de faible taille (micro-faisceau) balaie la surface à imager. L'optique secondaire d'extraction et d'analyse en masse est fixe. L'image est reconstruite par synchronisation du signal secondaire détecté avec le balayage du faisceau primaire. La résolution latérale des images dépend de la taille du microfaisceau (de 10 μm à 1 μm de diamètre selon les

conditions d'analyses). Ce mode de fonctionnement permet l'imagerie en mode statique (donc l'imagerie moléculaire).

Dans notre cas, une aire balayée de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ a été choisie pour enregistrer les spectres de masse et analyser une zone suffisamment représentative de l'échantillon, avec une taille de pixel proche du micromètre. Cette dernière est divisée en 128×128 pixels, ce qui correspond à une taille de pixel de $0,78 \times 0,78 \mu\text{m}^2$. Le temps d'acquisition d'un spectre est de l'ordre de 1000 secondes. Les spectres nécessitent une calibration en masse. Les pics de masses de H^+ (m/z 1), CH_3^+ (m/z 15), C_2H_5^+ (m/z 29), C_3H_7^+ (m/z 43), C_4H_9^+ (m/z 57), ont été utilisés comme référence en mode de détection positif. Les pics de masse de H^- (m/z 1), O^- (m/z 16), OH^- (m/z 17) ont été utilisés comme référence en mode négatif. Afin de tester les performances de l'appareil avec le support de silicium choisi pour l'étude, l'imagerie ToF-SIMS d'un échantillon de particules d'aérosol collecté dans la zone d'activité de Dunkerque a été réalisée dans nos conditions expérimentales (Communication personnelle Juliette Rimetz). Les résultats sont exposés dans la Figure I-21 et Figure I-22.

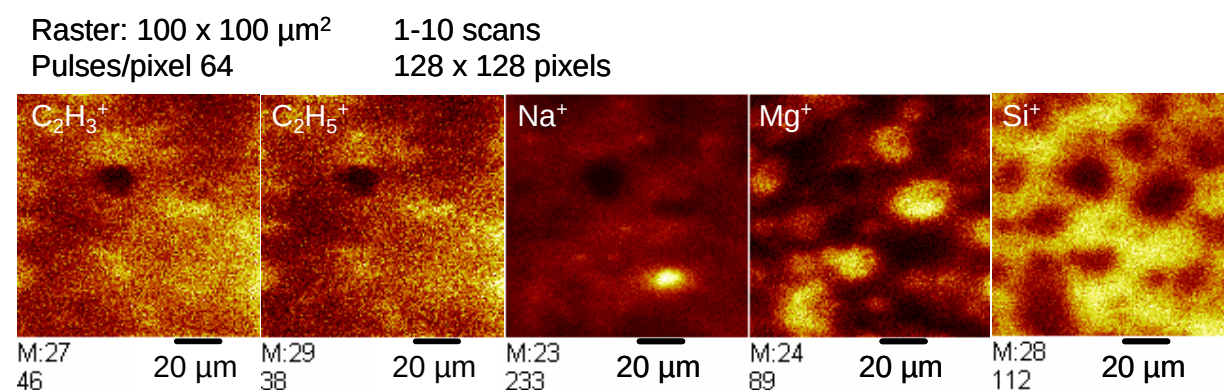


Figure I-21 : Images des ions secondaires de particules d'aérosols atmosphériques impactées sur un support de silicium. L'intensité lumineuse est proportionnelle à la concentration des ions.

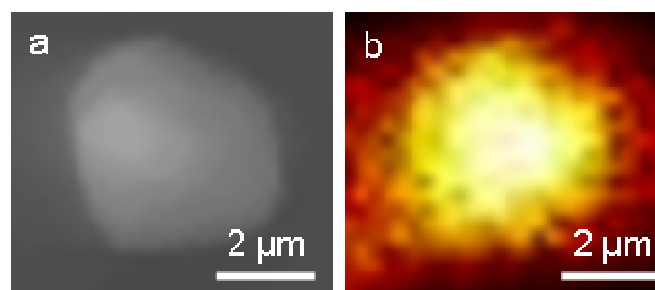


Figure I-22 : a) Image en électrons secondaires; b) image en ions secondaires du pic de masse Ca^+ (m/z 40) d'une particule de calcite impactée sur un support de silicium.

2.5. Caractérisation des solides pulvérulents

2.5.1. Diffraction des rayons X

a) *Principe*

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon en poudre avec des rayons X, et à regarder l'intensité des rayons X qui sont diffusés selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des *maxima* dans certaines directions ; on parle de phénomène de «diffraction». Les diffractogrammes sont caractéristiques des phases cristallisées et permettent de les identifier. La relation entre l'angle de diffraction et la distance interatomique du réseau cristallin est donnée par la loi de BRAGG :

$$\text{Eq. I-16} \quad n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

où λ représente la longueur d'onde du rayonnement X monochromatique, d_{hkl} la distance interréticulaire entre plans cristallins (h,k,l), θ le demi angle de diffraction et n l'ordre de la réflexion.

b) *Instrument*

L'appareillage utilisé est un diffractomètre Siemens D-5000 (Figure I-23) utilisant la géométrie Bragg-Brentano (configuration $\theta, 2\theta$) implanté à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS, UMR CNRS 8181) de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (USTL).

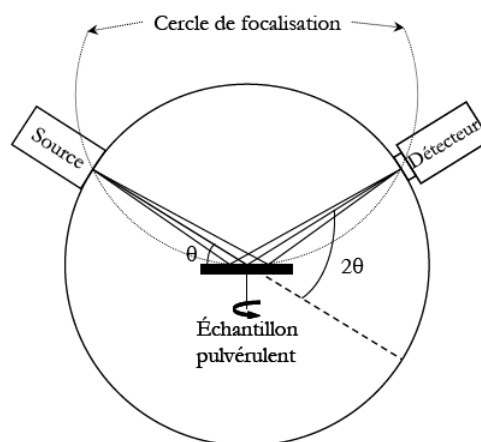


Figure I-23 : Géométrie Bragg-Brentano adoptée sur l'instrument Siemens D-5000.

La source de rayons X est un tube à anticathode de cuivre. Les rayons émis sont filtrés par un monochromateur constitué d'un cristal de graphite de façon à ne diffracter que les raies d'émission $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=1,54182 \text{ \AA}$). Le porte-échantillon est une plaque circulaire de polymère creusée en son centre pour recevoir la poudre à analyser. Ce porte-échantillon est disposé sur une plate-forme tournante de façon à éviter tout phénomène d'orientation cristalline préférentielle. L'identification des différentes phases se fait par comparaison du diffractogramme expérimental avec ceux obtenus à partir des composés de référence (fiches JCPDS).

2.5.2. La granulométrie laser

La granulométrie des poudres utilisées a été vérifiée par granulométrie laser (granulomètre Malvern), situé au laboratoire des "Processus et Bilans des Domaines Sédimentaires" (UMR CNRS 8180) de l'USTL. La poudre est introduite dans une cuve à circulation contenant un liquide dispersant. La suspension est ensuite transportée vers une cellule de mesure laser. Les mesures permettent de reconstituer la distribution granulométrique sur une gamme comprise entre 0,02 et 2000 μm . Les résultats sont donnés en volume en fonction de la taille des particules.

2.6. Plans d'expériences

Un plan d'expérience a été utilisé pour évaluer l'influence des paramètres expérimentaux de la chambre de simulation atmosphérique en régime dynamique sur la taille des particules impactées. On cherche à établir des relations entre les causes (facteurs) et les effets (réponses) avec un maximum d'efficacité. La méthode "une variable à la fois" qui consiste à fixer tous les facteurs sauf un, pour connaître son effet sur la réponse, est coûteuse en nombre d'essais, et inefficace : elle ne permet pas d'optimiser le processus, ni de trouver un modèle prédictif s'il existe des interactions entre les facteurs (couplage de paramètres). Dans un plan d'expériences au contraire, toutes les données sont utilisées simultanément pour calculer chaque effet. D'où une précision accrue et un faible nombre d'essais. Un plan d'expériences peut être utilisé comme une méthode d'optimisation, mais aussi comme moyen de modéliser mathématiquement les grandeurs étudiées. Il nécessite par conséquent le choix de facteurs (X_1, X_2, X_3 etc...) et de réponses ($Y, Z...$) à prendre en compte. Les variables peuvent être continues ou discrètes, qualitatives ou quantitatives. Les niveaux correspondent aux valeurs prises par les variables au cours des expériences.

Il existe plusieurs types de plans d'expériences : plan de criblage, modélisation, étude des effets, plans complets/fractionnaires. Le choix d'un plan dépend du problème et des objectifs fixés. Dans notre cas, nous avons choisi d'utiliser un plan factoriel complet (2^k) car il permet d'évaluer rapidement l'influence de facteurs sur le système étudié¹⁸. Il s'agit de plans pour lesquels on étudie k facteurs où chacun varie entre deux niveaux +1 ou -1 (Tableau I-4). Le niveau -1 représente la variable X_k au niveau bas. Le niveau +1 représente la variable X_k au niveau haut.

Niveaux	X_1	X_2	...	X_k
-1	$[X_1]^-$	$[X_2]^-$	...	$[X_k]^-$
+1	$[X_1]^+$	$[X_2]^+$	...	$[X_k]^+$

Tableau I-4 : Présentation du domaine de variation pour chaque facteur.

Un plan factoriel complet à k facteurs et deux niveaux impose de réaliser 2^k expériences dont voici la description (Tableau I-5) :

Numéro d'expérience	X_1	X_2	X_3	...	X_k
1	-1	-1	-1		-1
2	1	-1	-1		-1
3	-1	1	-1		-1
4	1	1	-1		-1
5			1		-1
...					
2^k	1		1		1

Tableau I-5: Matrice des expériences ($2^k \times 2^k$) appelée X .

Quels que soient les facteurs, la matrice X d'un plan factoriel complet est construite de la manière suivante :

- Le premier facteur X_1 est constitué d'une alternance de -1 et de +1.
- Le second facteur X_2 est composé d'une alternance de - 1-1 et +1 +1.
- Le troisième facteur X_3 est composé de série de -1 -1 -1 -1 et +1 +1 +1 +1
- Etc...

La matrice X fixe les valeurs de chaque facteur pour toutes les expériences à conduire. Une fois les expériences réalisées, il est possible de calculer les effets de chaque facteur lesquels sont les inconnues du modèle mathématique¹⁸ suivant :

$$\text{Eq. I-17} \quad y_{\text{predit}} = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_{ij} + \sum a_{ijk} X_i X_j X_k \dots$$

Le modèle mathématique adopté est un polynôme prenant en compte la moyenne (a_0), les effets de chaque facteur (a_i) et toutes les interactions entre les facteurs pris deux à deux (a_{ij}), trois à trois (a_{ijk}), quatre à quatre, ..., k à k. Ce modèle peut se mettre sous forme matricielle :

$$\text{Eq. I-18} \quad y = X \cdot a$$

Où "y" est une matrice-vecteur ayant pour composantes les réponses de chaque essai, "X" est la matrice des expériences (Tableau I-5); "a" la matrice-vecteur ayant pour composantes la moyenne, les effets des facteurs et toutes les interactions. Les composantes de "a" sont les inconnues que l'on cherche à déterminer. Pour cela, il suffit de résoudre l'Eq. I-18, conduisant ainsi à la relation où chaque élément du vecteur "a" est de la forme:

$$\text{Eq. I-19} \quad a_i = \frac{1}{n} (\pm y_1 \pm y_2 \pm y_3 \pm \dots \pm y_n)$$

Où "n" est le nombre d'expériences effectuées qui est équivalent au nombre de lignes de la matrice X.

L'Eq. I-19 permet de calculer la moyenne des réponses, les effets et les interactions entre facteurs, à partir des réponses obtenues pour chaque expérience. Le signe des effets traduit l'influence du facteur sur la réponse lors d'un changement de niveau. Un effet positif signifie que lors du passage du niveau -1 à +1 du facteur concerné, la réponse va augmenter. En fonction des différentes valeurs obtenues, il est possible de déterminer l'influence relative d'un facteur par rapport à un autre de manière qualitative et d'avoir une première approximation des conditions opératoires permettant d'obtenir une réponse en accord avec l'objectif fixé.

2.7. Modélisation de la spéciation des solutions et des précipités

Le logiciel CHESS (CHEmical Equilibrium with Species and Surfaces) et JCHESS son interface graphique ont été utilisés dans notre travail pour donner une représentation de la spéciation des espèces métalliques en solution aqueuse et à l'interface avec la calcite en présence d'une pression partielle de CO₂. Le logiciel a été mis au point par J. Van der Lee à

l'Ecole des mines de Paris pour les applications à la géochimie et à l'environnement. Les nombreuses constantes d'équilibre de dissolution et de précipitation, en rapport avec l'étude de laboratoire entreprise, sont souvent disponibles dans les banques de données thermodynamiques intégrées dans le programme. L'exploitation des nombreuses données nécessite un traitement informatique pour fournir une information rapide et sans approximation qui soit comparable aux résultats expérimentaux. Les diagrammes d'existence à l'équilibre des phases en fonction du pH et du $p\text{CO}_3^{2-}$ pour les espèces du Cd^{2+} , Zn^{2+} et Pb^{2+} ont été obtenus à partir des bases de données CHESS, EQ36, MINTEQ, NEA, PHREEQC, WATEQ4F et des conditions expérimentales. Les principaux équilibres utilisés dans les calculs de spéciation de Cd^{2+} , Zn^{2+} et Pb^{2+} sont reproduits en annexes (cf annexes III). La vitesse de dissolution de la calcite et les concentrations des espèces engendrées ont été estimées par l'intermédiaire du programme JCHESS.

Références bibliographiques

- (1) Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. N. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*, 1999; 1040 pp.
- (2) Wilson, E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C. *The theory of Infrared and Raman vibrational spectra*; Dover publication INC.: New York, 1955.
- (3) Turrell, G. *Infrared and Raman spectra of crystals*; Academic Landa, 1972.
- (4) Decius, J. C.; Hexted, R. M. *Molecular vibrations in crystal*; Mc Graw-Hill International Book Company: New-York, 1977.
- (5) Batonneau, Y. Approche physico-chimique des pollutions atmosphériques engendrées par la production pyrometallurgique de plomb et de zinc; Université des Sciences et Technologies de Lille: Lille, 2002; pp 304.
- (6) Arns, J.; Colburn, W.; Barden, S. Volume phase gratings for spectroscopy, ultrafast laser compressors, and wavelength division multiplexing. *Proceeding SPIE* **1999**, 3779, 313-323.
- (7) Bremard, C.; Dhamelinourt, P.; Laureyns, J.; Turrell, G. The effect of high-numerical-aperture objectives on polarization measurements in micro-Raman spectrometry. *Applied Spectroscopy* **1985**, 39, 1036-1039.
- (8) P. Dhamelinourt, M. D., M. Truchet, E. da Silva, Etude en Microspectrometrie Raman de l'Efficacite de Detection en Fonction de l'Epaisseur des Echantillons: Determination de la Profondeur de Champ et Consequences pour le Couplage avec un Microscope Electronique en Transmission. *Journal of Raman Spectroscopy* **1991**, 22, 61-64.
- (9) Windig, W.; Guilment, J. Interactive self-modeling mixture analysis. *Analytical Chemistry* **1991**, 63, 1425-1432.
- (10) Windig, W.; Haverkamp, J.; Kistemaker, P. G. Interpretation of sets of pyrolysis mass spectra by discriminant analysis and graphical rotation. *Analytical Chemistry* **1983**, 55, 81-88.
- (11) Windig, W.; Meuzelaar, H. L. C. Nonsupervised numerical component extraction from pyrolysis mass spectra of complex mixtures. *Analytical Chemistry* **1984**, 56, 2297-2303.
- (12) Windig, W.; Jakab, E.; Richards, J. M.; Meuzelaar, H. L. C. Self-modeling curve resolution by factor analysis of a continuous series of pyrolysis mass spectra. *Analytical Chemistry* **1987**, 59, 317-323.
- (13) Windig, W.; Anatek, B.; Lippert, L. J.; Batonneau, Y.; Brémard., C. Combined Use of Conventional and Second-Derivative Data in the SIMPLISMA Self-Modeling Mixture Analysis Approach. *Anal. Chem.* **2002**, 74, 1371-1379.
- (14) Ro, C.-U.; Oh, K.-Y.; Osan, J.; de Hoog, J.; Worobiec, A. et al. Heterogeneity Assessment in Individual CaCO₃-CaSO₄ Particles Using Ultrathin Window Electron Probe X-ray Microanalysis. *Analytical Chemistry* **2001**, 73, 4574-4583.
- (15) Russ, J. C. *The image processing Handbook*; CRC press ed., 2002; 717.
- (16) Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 1998; 1326 pp.
- (17) Van Ham, R.; Adriaens, A.; Prati, P.; Zucchiatti, A.; Van Vaeck, L. et al. Static secondary ion mass spectrometry as a new analytical tool for measuring atmospheric particles on insulating substrates. *Atmospheric Environment* **2002**, 36, 899-909.
- (18) Goupy, J. *Introduction aux plans d'experiences*; Dunod: Paris, 2001; 273.

- (19) Choël, M., Analyse quantitative des particules atmosphériques par microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie d'émission X, Université du Littoral Côte d'Opale, 2005, Thèse.

Chapitre II

Calcite et métaux

1. Le système Calcite CaCO_3 - H_2O - CO_2

1.1. La calcite dans l'environnement

Les roches carbonatées sont très abondantes dans la lithosphère (Figure II-1).



Figure II-1: Falaise de craie (CaCO_3).

Les carbonates minéraux sont très importants dans les processus géochimiques. Ils participent activement au bilan global du gaz carbonique (CO_2) de la planète terre. La roche carbonatée la plus commune a pour composition le carbonate de calcium qui est présent majoritairement sous la forme cristallographique appelée calcite. La calcite est utilisée largement comme matériau de construction (marbre), comme fertilisant des sols cultivés, et également dans beaucoup de procédés industriels. Il n'est pas étonnant qu'elle soit une composante majeure des poussières minérales de l'atmosphère. Par exemple, la poussière des zones désertiques contient plus de 30 % (en masse) de calcite. La calcite est largement répandue dans les sols mais de façon très hétérogène. C'est pourquoi la composition des aérosols minéraux dépend beaucoup de l'origine des sources terrestres (Figure II-2).

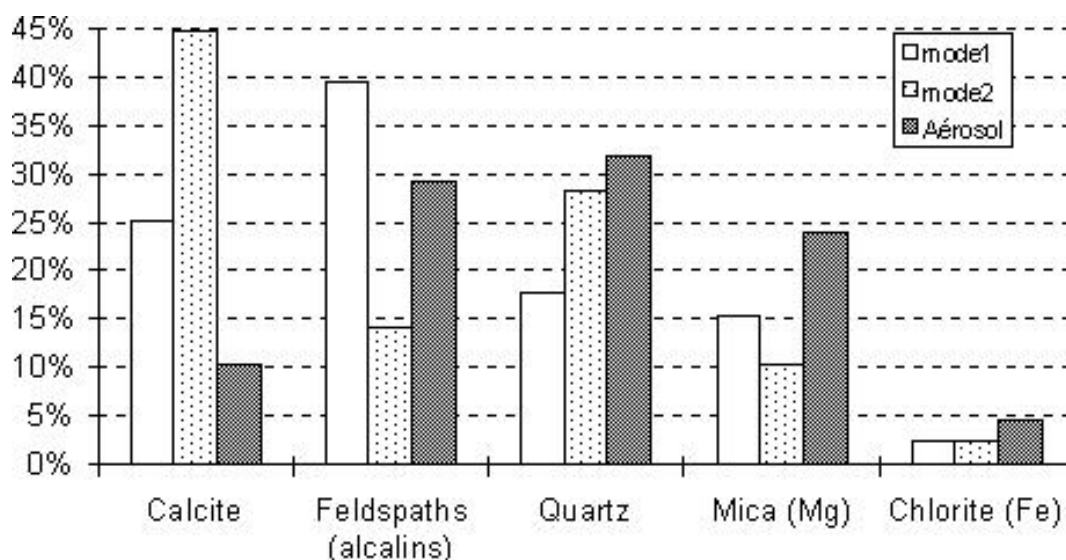


Figure II-2 : Fractionnement minéralogique entre sol et aérosol observé en milieu désertique lors du phénomène de sandblasting (mode 1 : $< 697\mu\text{m}$; mode 2 : $< 216\mu\text{m}$; aérosol : $< 100\mu\text{m}$) : Calcite (CaCO_3), Feldspath (aluminosilicates), quartz (SiO_2), mica (Mg), chlorite (Fe) (phyllosilicate). (source : <http://www.lisa.univ-paris12.fr/>¹)

La solubilité dans l'eau de la calcite et sa réactivité de surface font, des poussières de calcite, des aérosols solides de l'atmosphère très particuliers. Les interactions qui se produisent à la surface des microcristallites de calcite entre l'eau et le gaz carbonique de l'atmosphère ont une profonde influence sur la solubilité et la morphologie des particules. La présence d'espèces chimiques dans l'eau au contact de la calcite peut accélérer ou inhiber la dissolution de la calcite et modifier la morphologie des particules.

1.1.1. Propriétés physicochimiques de la calcite

Le carbonate de calcium (CaCO_3) présente cinq formes cristallines. Les hydrates polymorphes: $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sont considérés comme des intermédiaires réactionnels lors de la formation des phases anhydres². L'aragonite, la calcite, et la vaterite sont les trois polymorphes anhydres. La phase la plus stable est la calcite, elle est présente dans les roches et les sols. Des roches à base de calcite pure peuvent être très différentes dans leurs propriétés physiques l'exemple le plus spectaculaire est le marbre qui est mécaniquement résistant et la craie qui est très poreuse et friable. Les propriétés physico-chimiques de la calcite sont résumées dans le tableau suivant :

Masse molaire (g.mol ⁻¹)	100,19
Densité	2,7102
Chaleur spécifique à 273K (cal.g ⁻¹ .K ⁻¹)	0,203
Dureté (Mohs)	3
Produit de solubilité à 25°C	3,3610 ⁻⁹
Transmission (μm)	0,3 à 5,5
Indice de réfraction (λ= 4100 cm ⁻¹)	1,620 () ; 1,475 (⊥)
Constante diélectrique à 293K (10 ⁴ Hz)	8,0 () ; 8,5 (⊥)
Module d'élasticité (GPa)	72,35 () ; 88,19 (⊥)

Tableau II-1 : Propriétés physico-chimiques de la calcite³.

La calcite présente plus de 300 morphologies de cristaux. Les plus communes sont les formes scalénoïdes et rhomboédriques (Figure II-3) ⁴. Cette dernière est plus connue sous le nom de "spath d'Islande". Le spath d'Islande est un minéral très pur qui a des propriétés optiques remarquables. Incolore et transparent, c'est un matériau biréfringent. Les impuretés présentes dans le minéral donnent souvent une apparence laiteuse ou colorée. La densité du spath d'Islande est de 2,713 avec une dureté moyenne bien inférieure à celle de la silice (quartz).

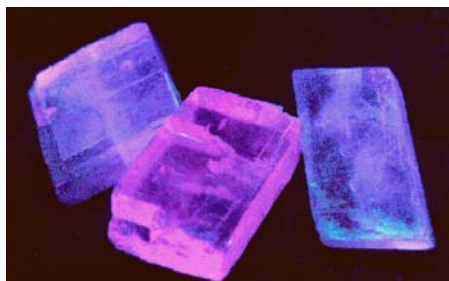


Figure II-3 : Formes rhomboédriques de cristaux de calcite (Photo UV).

1.1.2. Structure et faces cristallines de la calcite

La calcite (CaCO₃) cristallise dans un système qui peut être décrit par une maille hexagonale ou rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3}c$. Les paramètres de maille sont $a = b = 499$ pm, $c = 1706,1$ pm, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$. Le réseau cristallin comporte des cations Ca²⁺ et des anions CO₃²⁻. Dans les anions, les atomes de carbone sont situés au centre d'un triangle équilatéral dont les sommets sont occupés par les trois atomes d'oxygène. Les liaisons carbone-oxygène sont de nature essentiellement covalente comme le montre la valeur de la distance $d_{(C-O)} = 125$ pm. Tous les anions CO₃²⁻ sont disposés perpendiculairement à l'axe de

plus haute symétrie du cristal (Figure II-4). La cohésion du réseau cristallin est assurée essentiellement par des forces électrostatiques qui s'exercent entre les ions.

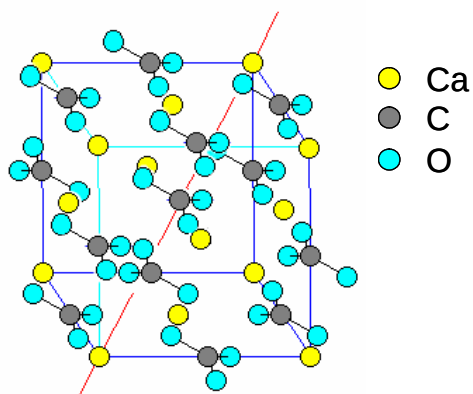


Figure II-4 : Maille rhomboédrique de la calcite montrant l'arrangement des atomes par rapport à l'axe de plus haute symétrie matérialisé en rouge. Les faces du rhomboèdre sont les faces naturelles morphologiquement équivalentes à la face $\{10\bar{1}4\}$.

La face la plus stable thermodynamiquement est la face $\{10\bar{1}4\}$. C'est cette face et ses équivalentes qui sont concernées principalement dans les études de morphologie cristalline⁵.

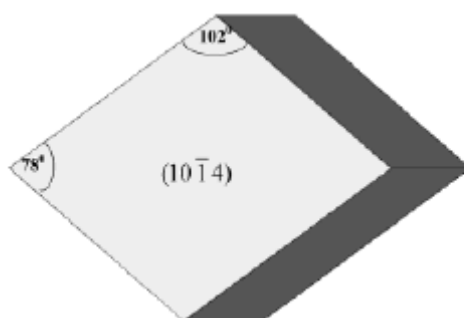


Figure II-5 : Morphologie expérimentale d'un cristal rhomboédrique de calcite montrant les surfaces $\{10\bar{1}4\}$ joignant les angles aigus et obtus du rhomboèdre.

La Figure II-3 montre la morphologie expérimentale d'un cristal de calcite. Les différents plans $\{10\bar{1}4\}$ sont joints chacun par soit un angle aigu (78°) soit un angle obtus (102°).

La calcite est essentiellement caractérisée en spectroscopie vibrationnelle moyenne fréquence par les vibrations internes de l'ion carbonate (Figure II-6). L'ion carbonate isolé CO_3^{2-} appartient au groupe de symétrie D_{3h} . Les $3N-6$ degrés de liberté internes se répartissent en $A'_1 + 2 E'$ visibles en diffusion Raman et les modes $A''_2 + 2 E'$ visibles en absorption IR. Le dénombrement des modes de vibration du cristal de calcite tient compte de la symétrie de site D_3 et de la symétrie du cristal D_{3d} . $1 A_{1g} + 1 A_{2g} + 2 E_g + 1 A_{1u} + 1 A_{2u} + 2 E_u$ modes internes sont prévus dont seuls les modes $A_{1g} + E_g$ sont actifs en diffusion Raman et observés à 1086

(A_{1g}) et 712 (E_g) et 1434 cm^{-1} (E_g). Deux modes de translation (E_g) des cations Ca^{2+} et CO_3^{2-} sont attendus et observés en diffusion Raman basses fréquences à 156 et 284 cm^{-1} ⁶.

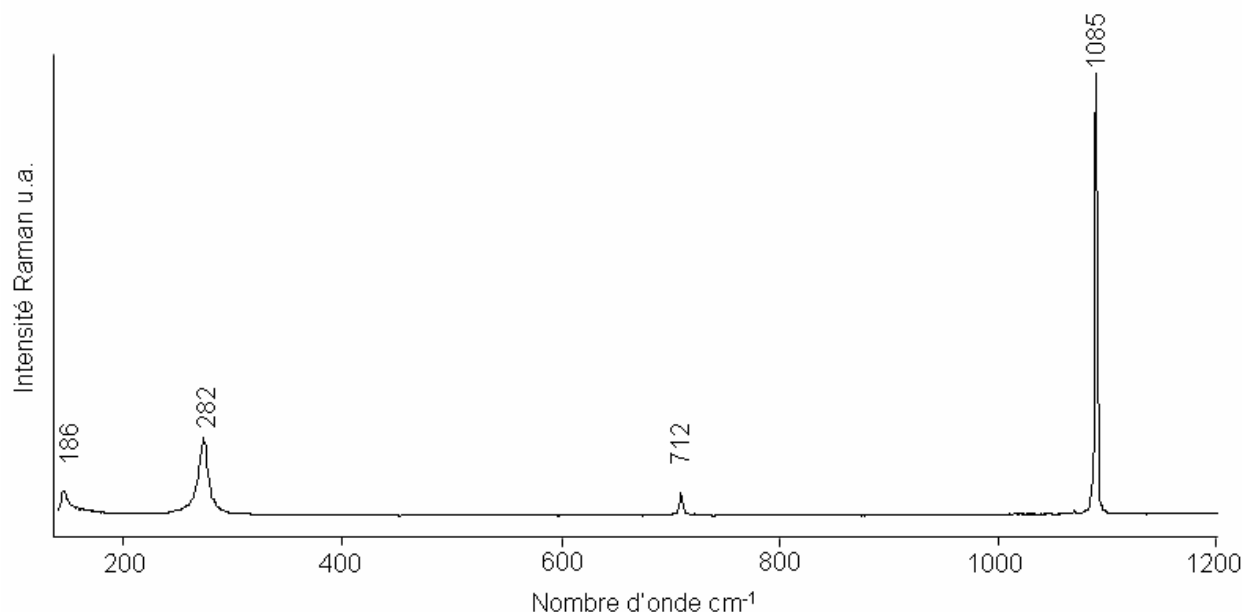
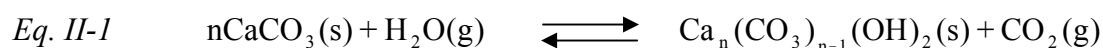


Figure II-6 : Spectre Raman de calcite (CaCO_3) pulvérulente.

1.2. Interface Calcite (CaCO_3)-Air

Une étude par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et diffraction d'électrons à basse énergie (LEED) ⁷ montre que l'exposition des faces $\{10\bar{1}4\}$ et équivalentes à la vapeur d'eau conduit à une hydratation de surface. La nature dynamique de l'interface $\{10\bar{1}4\}$ -air a été démontrée par microscopie à force atomique (AFM) ⁸. L'exposition d'une face $\{10\bar{1}4\}$ fraîchement clivée à l'air induit un réarrangement de la surface. Les rugosités vont de 0,3 à 3 nm correspondant à 1 et 10 monocouches de calcite. La présence de groupements de surface CO_3H^- et CaOH^+ a été suggérée par spectroscopie XPS. Une longue exposition de la face $\{10\bar{1}4\}$ à un air propre provoque quelques modifications chimiques de surface par l'apparition de traces d'impuretés Na, K, Cl, F qui se développent spontanément le long des directions de clivage. Cette apparition d'éléments est attribuée à une migration d'impuretés du solide vers la surface. Cette faible modification chimique de surface a été mise en évidence par "Static TOF-SIMS" Time-of-flight secondary ion mass spectrometry ⁹. Une étude très récente par diffraction X en incidence rasante de la surface $\{10\bar{1}4\}$ en présence d'une atmosphère humide montre une relaxation des ions de la surface recouverte par une monocouche d'eau coordonnée sur les ions Ca^{2+} . Les déplacements atomiques des ions de surface sont plus

importants que ceux mesurés dans une atmosphère sèche après clivage de la face $\{10\bar{1}4\}$ ¹⁰. Des calculs de structure électronique réalisés au niveau théorique de la fonctionnelle de la densité (DFT) montrent pour la surface stœchiométrique $\{10\bar{1}4\}$ que le processus d'adsorption d'eau n'est pas dissociatif. L'eau est coordonnée au cation Ca^{2+} . Dans des conditions atmosphériques, il a été démontré l'existence de zones de surface non stœchiométriques. Une zone pauvre en carbonates correspondant à la réaction



et une zone pauvre en calcium correspondant à la réaction



Les surfaces pauvres en carbonates ne sont pas favorisées thermodynamiquement, alors que les zones pauvres en calcium sont stables thermodynamiquement¹¹.

1.3. Interface calcite (CaCO_3)-eau liquide

La dissolution de la calcite se produit lors de sa mise en contact avec l'eau. Ce phénomène ne peut pas être dissocié de la précipitation de la calcite. Depuis près d'un siècle, des travaux ont proposé des explications à des phénomènes géochimiques, biochimiques mais aussi à des problèmes très appliqués comme le dépôt de calcite dans les tuyauteries de circulation d'eau. Le défi majeur des études de cette interface calcite-eau est de relier les résultats des mesures au niveau macroscopique avec les études de laboratoire faites au niveau moléculaire. L'application des méthodes par AFM (Atomic Force Microscopy), et par diffraction des rayons X émis par Rayonnement Synchrotron dans des conditions *in-situ* a apporté des renseignements importants sur la dynamique de dissolution et de précipitation de la calcite dans l'eau, ainsi que sur la spéciation de surface. La morphologie de la surface $\{10\bar{1}4\}$ après un séjour dans l'eau révèle la formation de crevasses et d'amas avec une rugosité qui peut dépasser 60 nm (Figure II-7). La spéciation de surface met en évidence une monocouche d'eau coordonnée aux ions Ca^{2+} ainsi qu'une relaxation des ions CO_3^{2-} de la surface¹². La vitesse de dissolution de la face $\{10\bar{1}4\}$ à pH~9 et une pression partielle de CO_2 de 0,3 mbar a été évaluée par interférométrie à $10^{-11} \text{ mol/cm}^2/\text{s}$ ¹³. Cette valeur est bien en deçà de celle mesurée sur un échantillon pulvérulent. Cette différence qui augmente quand la taille des grains diminue, est attribuée aux nombreuses marches des cristaux^{13,14}.

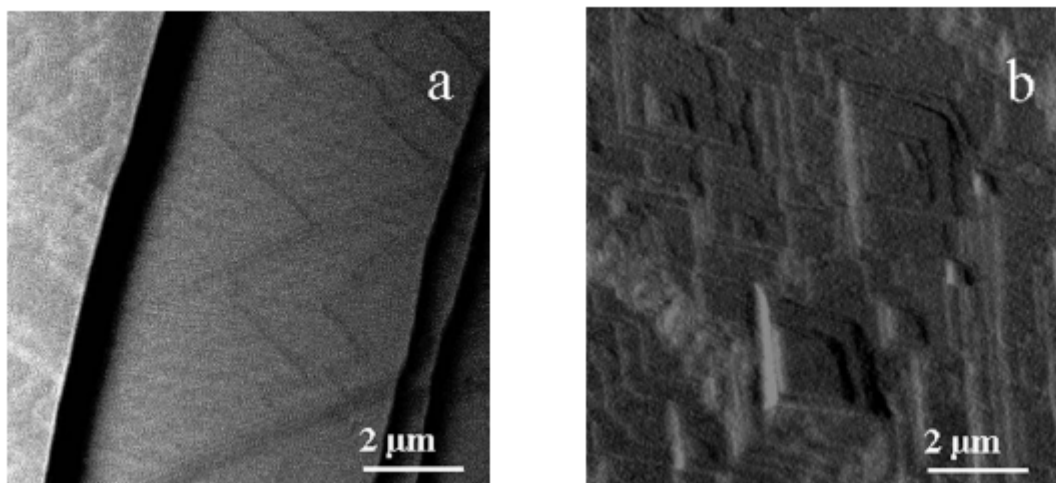


Figure II-7 : Images AFM de la face $\{10\bar{1}4\}$ de la calcite enregistrées après 1h30 d'exposition à : a) eau prééquilibrée avec la calcite, b) eau pure¹⁵.

Il est clair que la vitesse de dissolution et de dépôt de la calcite dépend beaucoup du pH mais nécessite alors l'élimination ou l'apport de CO_3^{2-} ¹⁴. La rugosité de la surface est un facteur important du comportement cinétique. Pour des surfaces lisses, les vitesses de dépôt sont plus rapides que celles de dissolution, alors que pour les surfaces rugueuses les vitesses de dissolution sont plus rapides¹⁶. Le modèle de complexation de surface ne peut expliquer les cinétiques de dissolution et de dépôt sans tenir compte des particularités de la surface¹⁷. L'approche par la complexation de surface nécessite la connaissance des charges de surface qui sont difficilement mesurables par titration potentiométrique du fait de la dissolution rapide de la calcite. Toutefois des mesures électrocinétiques sur la calcite ont donné le diagramme de la Figure II-8.

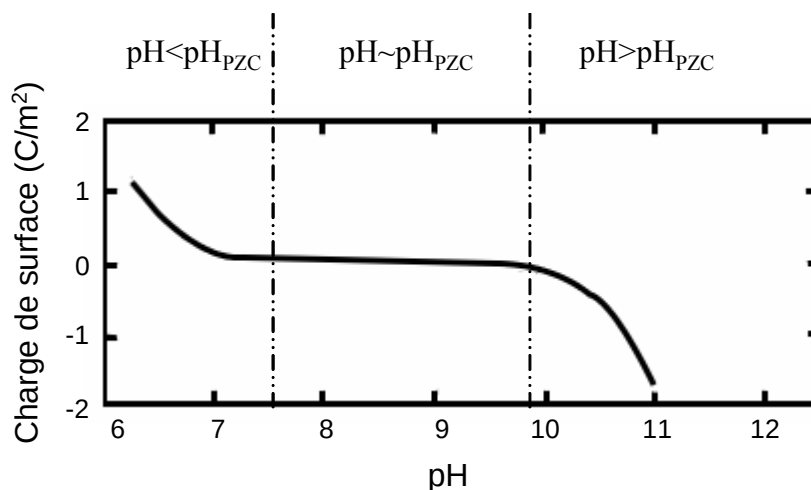


Figure II-8: Evolution de la charge de surface de la calcite en fonction du pH selon le modèle de Van Cappellen¹⁷.

La diffraction X par réflexion apporte une information sur la spéciation de la surface $\{10\bar{1}4\}$ à faible $p\text{CO}_2$ et un pH compris entre 6,8 et 12,1. Une monocouche d'eau est coordonnée aux ions Ca^{2+} et il y a une relaxation de la position des CO_3^{2-} de surface. Entre pH 6,8 et 12,1 il n'y a pas de déficit de charge et le point de charge nulle (PZC) est effectif dans ce domaine de pH pour une pression partielle de CO_2 correspondant à celle de l'atmosphère¹². Dès la mise en contact de la calcite avec de l'eau pure, le pH de la solution augmente rapidement vers 10 puis évolue lentement (3 à 4 semaines) vers une valeur d'équilibre proche de 8 quand le système est ouvert à l'atmosphère¹⁸.

L'équilibre entre le CaCO_3 et la solution aqueuse est donné par le produit de solubilité¹⁹ :

$$\text{Eq. II-3} \quad K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 4,8 \cdot 10^{-9}$$

La concentration $[\text{CO}_3^{2-}]$ est en équilibre avec $[\text{HCO}_3^-]$ et $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ ²⁰.

$$\text{Eq. II-4} \quad K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 10^{-6}$$

$$\text{Eq. II-5} \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-9}$$

Un travail antérieur a répertorié les différents équilibres d'une eau pure en présence de calcite et à la pression atmosphérique:

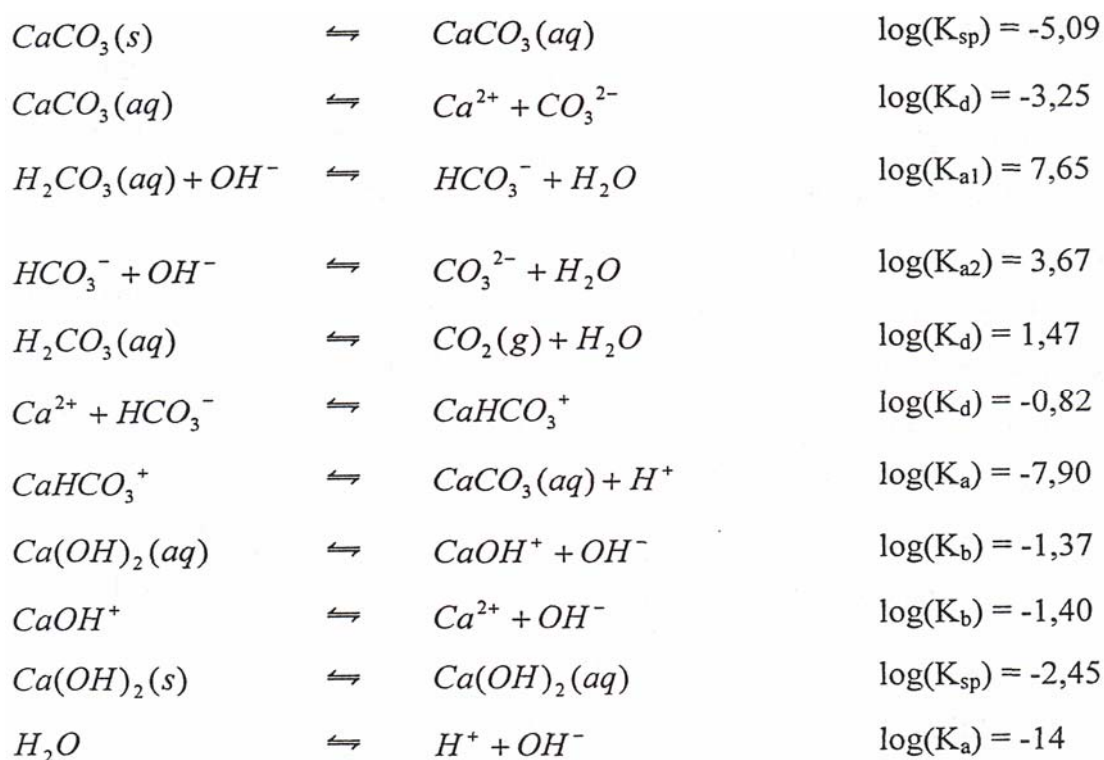


Figure II-9: Constantes de dissociation des espèces ioniques en équilibre avec la calcite dans un système ouvert à 25°C et à pression atmosphérique²¹.

A partir des constantes d'équilibres de la Figure II-9, il a été possible de construire le diagramme des activités des espèces en solution en fonction du pH.

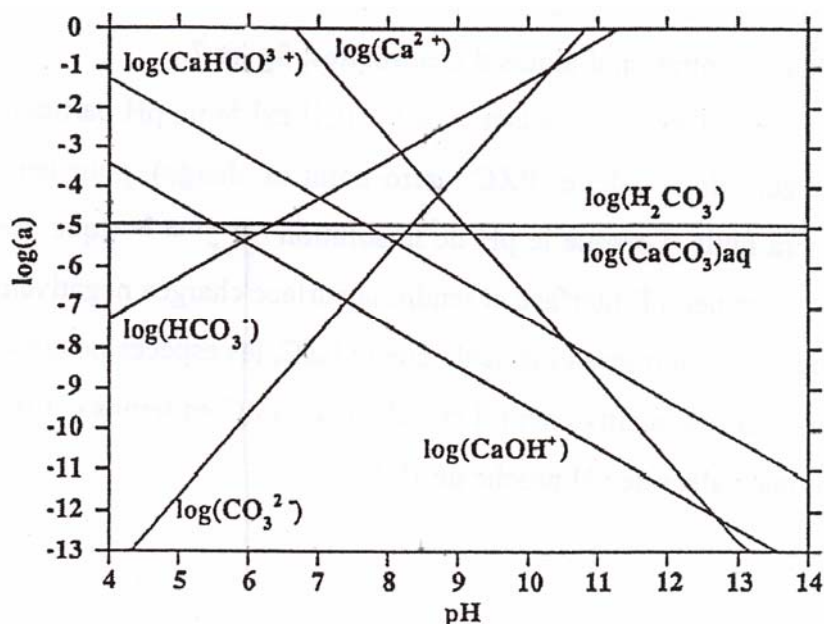


Figure II-10: activité des espèces ioniques en équilibre avec la calcite dans un système ouvert à 25°C et à pression atmosphérique, d'après la référence Garrels et al²¹ ..

Ce diagramme est indicatif des espèces majoritaires dans certains domaines de pH qui peuvent être modifiés par ajout d'acide ou de base.

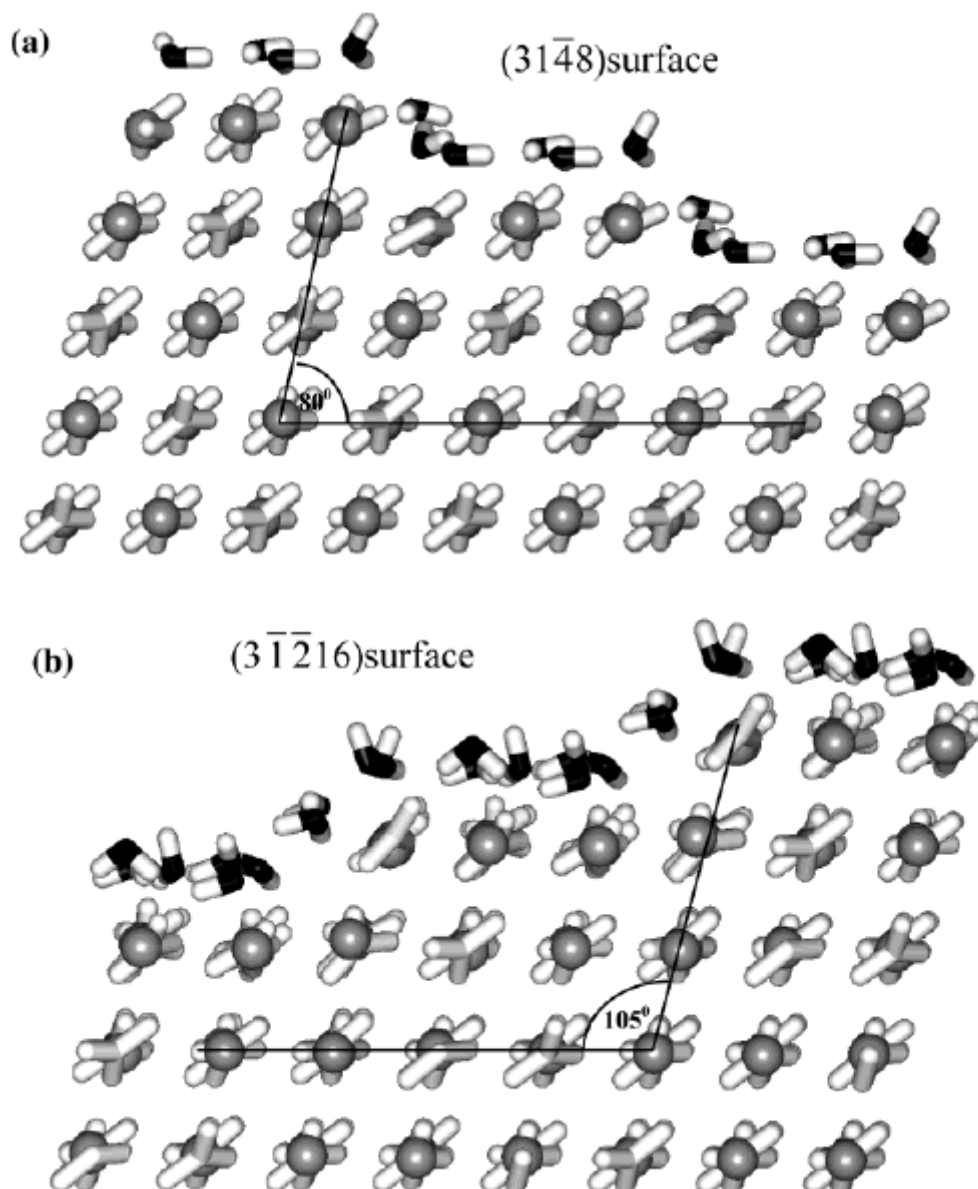


Figure II-11 : Vue de coté des surfaces de calcite a) $\{31\bar{4}8\}$ et b) $\{3\bar{1}\bar{2}16\}$ montrant les plans $\{10\bar{1}4\}$ avec de l'eau irrégulièrement adsorbée. Ca (gris), CO_3 (blanc), O (eau, noir), H (eau, blanc). D'après la référence de Leeuw 2002²²

Les deux types de marches ont été trouvés expérimentalement lors de la dissolution comme de la croissance de la calcite (Figure II-11)²³.

2. Interface calcite (CaCO_3)-solutions aqueuses de métaux traces.

La capture des métaux traces et des radioisotopes des solutions aqueuses par la calcite est le sujet de nombreuses publications. L'omniprésence de la calcite, dans l'environnement associée à sa réactivité chimique, fait de ce minéral un puits pour les contaminants de toutes

sortes dans les différents compartiments de l'environnement : les sols, les sédiments, les roches et aussi les squelettes des vertébrés.

En général, la capture des métaux par les minéraux procède par différents mécanismes :

- L'adsorption qui est la coordination des ions métalliques sur la surface du minéral.
- La coprécipitation qui est l'incorporation des ions métalliques en substitution dans le réseau cristallin du minéral.
- La précipitation sous la forme d'une phase minérale supplémentaire.

La majeure partie des travaux publiés concerne l'adsorption des métaux divalents (Ba, Sr, Cd, Mn, Zn, Co, Mg, Ni et Pb)²³. Les paramètres les plus importants de la capture des métaux traces sont la taille des particules de calcite, la nature des ions métalliques, la concentration, le pH et le temps. La nature de l'anion associé n'a, apparemment, pas d'influence sur l'adsorption. Les résultats les plus significatifs concernant la capture des métaux Cd(II), Zn(II) et Pb(II) de solutions aqueuses par la calcite sont résumés ci-dessous²⁴ et Figure II-12.

Le cation Cd^{2+} est capturé efficacement par adsorption sur la calcite des solutions diluées avec un pH proche de celui de l'eau en contact avec la calcite. Une coprécipitation de CdCaCO_3 est détectée à la surface de la calcite avec formation d'une solution solide après une mise en ordre et une diffusion dans le réseau de la calcite. Le temps nécessaire pour cette mise en ordre peut atteindre 8 mois. Un rayon ionique de Cd^{2+} (0,097 nm) analogue à celui de Ca^{2+} (0,099 nm) est en accord avec les observations expérimentales^{15,25-27}.

Le cation Zn^{2+} , en solution aqueuse diluée, est capturé efficacement par adsorption sur la calcite. Quand la concentration de Zn(II) atteint un certain seuil, la précipitation de la phase $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ (hydrozincite) a été observée^{15,28}. Une interprétation structurale de l'adsorption de Zn^{2+} sur la calcite a été obtenue à partir des résultats X-ray Standing Wave (XSW) et par Surface Extended X-ray Absorption Fine Spectroscopy (SEXAF). Le Zn(II) est dans une coordination analogue à celle du Ca(II) dans la calcite. La capture de Zn^{2+} par la calcite conduit à une incorporation de Zn(II) dans la structure de la surface $\{10\bar{1}4\}$. Ce résultat n'est pas étonnant car le carbonate ZnCO_3 (smithsonite) a la structure de la calcite avec toutefois un rayon ionique de Zn^{2+} (0,074 nm) inférieur à celui de Ca^{2+} (0,099 nm)²⁹⁻³¹.

La calcite pulvérulente avec des tailles de particules de l'ordre du μm et du mm capture efficacement les ions Pb^{2+} des solutions aqueuses, sous une pression partielle de CO_2 équivalente à celle de l'atmosphère. Le type de capture dépend essentiellement de la concentration en Pb(II) des solutions aqueuses, du pH et du temps de contact. A faible concentration, l'ion Pb^{2+} s'adsorbe à la surface de la calcite et s'incorpore lentement dans les

toutes premières couches de la surface $\{10\bar{1}4\}$ malgré un rayon ionique (0,121 nm) nettement supérieur à celui de Ca^{2+} (0,099 nm). A des concentrations plus élevées, une précipitation de surface de PbCO_3 (cerussite) et de $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (hydrocerussite) est observée^{15,29,32,33}.

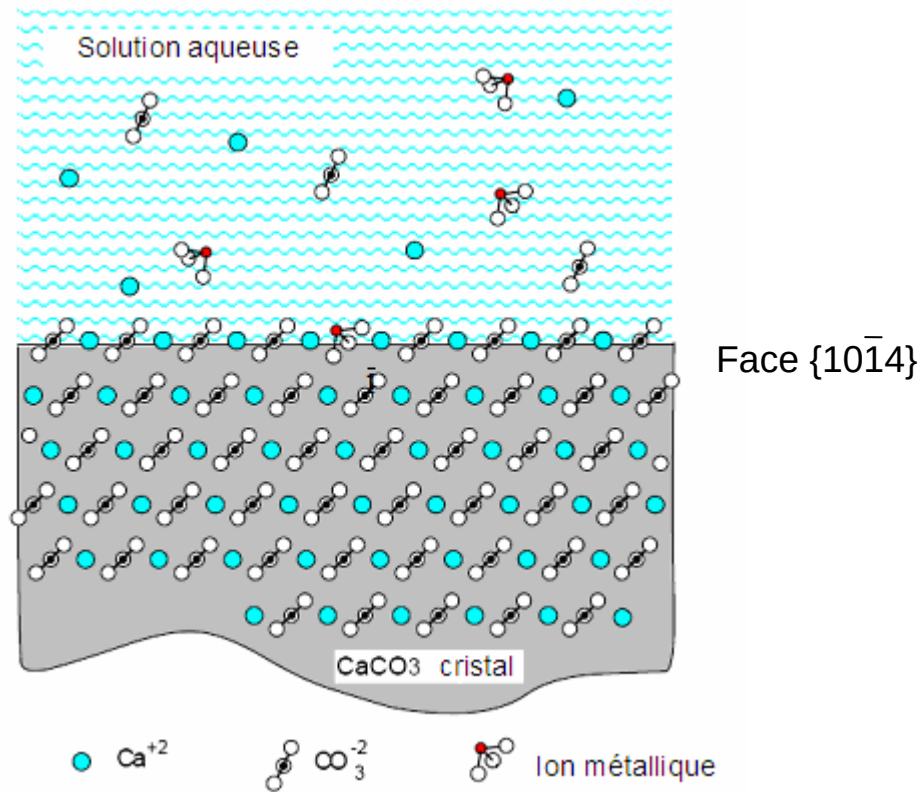


Figure II-12: Représentation schématique de l'adsorption d'ions métalliques en faible concentration à l'interface calcite-eau.

L'affinité de la calcite pour les cations métalliques Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} se double d'un effet d'inhibition des cations métalliques sur la dissolution de la calcite dans l'eau.

Références bibliographiques

- (1) <http://www.lisa.univ-paris12.fr/>.
- (2) Clarkson, J. R.; Price, T. J.; Adams, C. J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1992**, 243.
- (3) Browder, J. S.; Ballard, S. S.; Kloczek, P. *Handbook of Infrared Optical Materials*: New York, 1991; 228.
- (4) Hurlbut, C. S.; Klein, C. *Manual of Mineralogy*; John Wiley & Sons Inc.: New York, 1977; 295.
- (5) H. de Leeuw, N.; C. Parker, S. Atomistic simulation of the effect of molecular adsorption of water on the surface structure and energies of calcite surfaces. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1997**, 93, 467-475.
- (6) Porto, S. P. S.; Giordmaine, J. A.; Damen, T. C. Depolarization of Raman scattering in calcite. *Physical Review* **1966**, 147, 608-611.
- (7) Stipp, S. L.; Hochella, J., Michael F. Structure and bonding environments at the calcite surface as observed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy electron diffraction (LEED). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1991**, 55, 1723-1736.
- (8) Stipp, S. L. S.; Eggleston, C. M.; Nielsen, B. S. Calcite surface structure observed at microtopographic and molecular scales with atomic force microscopy (AFM). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1994**, 58, 3023-3033.
- (9) Stipp, S. L. S.; Kulik, A. J.; Franzreb, K.; Benoit, W.; Mathieu, H. J. A combination of SFM and TOF-SIMS imaging for observing local inhomogeneities in morphology and composition: aged calcite surfaces. *Surface and Interface Analysis* **1997**, 25, 959-965.
- (10) Magdams, U.; Gies, H.; Torrelles, X.; Rius, J. Investigation of the {104} surface of calcite under dry and humid atmospheric conditions with grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD). *European Journal of Mineralogy* **2006**, 18, 83-92.
- (11) Kerisit, S.; Marmier, A.; Parker, S. C. Ab Initio Surface Phase Diagram of the {10-14} Calcite Surface. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 18211-18213.
- (12) Fenter, P.; Geissbuhler, P.; DiMasi, E.; Srajer, G.; Sorensen, L. B. et al. Surface speciation of calcite observed in situ by high-resolution X-ray reflectivity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2000**, 64, 1221-1228.
- (13) Arvidson, R. S.; Evren, I. E.; Amonette, J. E.; Luttge, A. Variation in calcite dissolution rates: A fundamental problem? *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2003**, 67, 1623-1634.
- (14) Gutjahr, A.; Dabringhaus, H.; Lacmann, R. Studies of the growth and dissolution kinetics of the CaCO₃ polymorphs calcite and aragonite. I. Growth and dissolution rates in water. *Journal of Crystal Growth* **1996**, 158, 296-309.
- (15) Chada, V. G. R.; Hausner, D. B.; Strongin, D. R.; Rouff, A. A.; Reeder, R. J. Divalent Cd and Pb uptake on calcite cleavage faces: An XPS and AFM study. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 288, 350-360.
- (16) Williford, R. E.; Baer, D. R.; Amonette, J. E.; Lea, A. S. Dissolution and growth of (1014) calcite in flowing water: estimation of back reaction rates via kinetic Monte Carlo simulations. *Journal of Crystal Growth* **2004**, 262, 503-518.
- (17) Van Cappellen, P.; Charlet, L.; Stumm, W.; Wersin, P. A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1993**, 57, 3505-3518.
- (18) Somasundaran, P.; Agar, G. E. The zero point of charge of calcite. *Journal of Colloid and Interface Science* **1967**, 24, 433-440.
- (19) Eary, L. E. Geochemical and equilibrium trends in mine pit lakes. *Applied Geochemistry* **1999**, 14, 963-987.

- (20) <http://www2.ocean.washington.edu/oc540/lec01-20/>.
- (21) Garrels, R. M.; Christ, C. L. *Solutions, minerals and equilibria*; Jones and Barlett publishers: Boston 1965, 1990.
- (22) de Leeuw, N. H. Molecular Dynamics Simulations of the Growth Inhibiting Effect of Fe²⁺, Mg²⁺, Cd²⁺, and Sr²⁺ on Calcite Crystal Growth. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 5241-5249.
- (23) Zachara, J. M.; Cowan, C. E.; Resch, C. T. Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1991**, *55*, 1549-1562.
- (24) Gomez del Rio, J. A.; Morando, P. J.; Cicerone, D. S. Natural materials for treatment of industrial effluents: comparative study of the retention of Cd, Zn and Co by calcite and hydroxyapatite. Part I: batch experiments. *Journal of environmental management* **2004**, *71*, 169-177.
- (25) Stipp, S. L.; Hochella, J., Michael F.; Parks, G. A.; Leckie, J. O. Cd²⁺ uptake by calcite, solid-state diffusion, and the formation of solid-solution: Interface processes observed with near-surface sensitive techniques (XPS, LEED, and AES). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1992**, *56*, 1941-1954.
- (26) Chiarello, R. P.; Sturchio, N. C.; Grace, J. D.; Geissbuhler, P.; Sorensen, L. B. et al. Otavite-calcite solid-solution formation at the calcite-water interface studied in situ by synchrotron X-ray scattering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1997**, *61*, 1467-1474.
- (27) Thakur, S. K.; Tomar, N. K.; Pandeya, S. B. Influence of phosphate on cadmium sorption by calcium carbonate. *Geoderma* **2006**, *130*, 240-249.
- (28) Zachara, J. M.; Kittrick, J. A.; Harsh, J. B. The mechanism of zinc ion(2+) adsorption on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1988**, *52*, 2281-2291.
- (29) Cheng, L. Atomic-scale study of ion incorporation at calcite surface using synchrotron X-ray methods; Northwestern University Evanston: Illinois, 1998.
- (30) Shahwan, T.; Zuenbuel, B.; Tunusoglu, O.; Eroglu, A. E. AAS, XRPD, SEM/EDS, and FTIR characterization of Zn²⁺ retention by calcite, calcite-kaolinite, and calcite-clinoptilolite minerals. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *286*, 471-478.
- (31) Freij, S. J.; Godelitsas, A.; Putnis, A. Crystal growth and dissolution processes at the calcite-water interface in the presence of zinc ions. *Journal of Crystal Growth* **2005**, *273*, 535-545.
- (32) Rouff, A. A.; Elzinga, E. J.; Reeder, R. J.; Fisher, N. S. The Effect of Aging and pH on Pb(II) Sorption Processes at the Calcite-Water Interface. *Environmental Science & Technology* **2006**, *40*, 1792-1798.
- (33) Godelitsas, A.; Astilleros, J. M.; Hallam, K.; Harissopoulos, S.; Putnis, A. Interaction of Calcium Carbonates with Lead in Aqueous Solutions. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 3351-3360.

Chapitre III

Interactions entre des particules CdSO_4 et un cristal de calcite dans des conditions atmosphériques

Cd est le 65^{ème} élément naturel le plus abondant de la croûte terrestre. Le cadmium est surtout utilisé pour les batteries rechargeables (nickel-cadmium) ainsi que dans la fabrication de cellules photovoltaïques. Il est aussi employé comme agent anticorrosion pour l'acier (cadmiage) et comme stabilisant pour les plastiques et les pigments. Le cadmium est souvent un sous-produit dans la métallurgie des métaux non-ferreux (zinc, cuivre, plomb) car il est associé en faibles quantités aux minerais de zinc et de plomb. Des quantités importantes de poussières, contenant du cadmium en faibles proportions, sont émises dans l'atmosphère par les activités pyrométallurgiques et les incinérateurs d'ordures ménagères (Figure III-1) ¹⁻³.

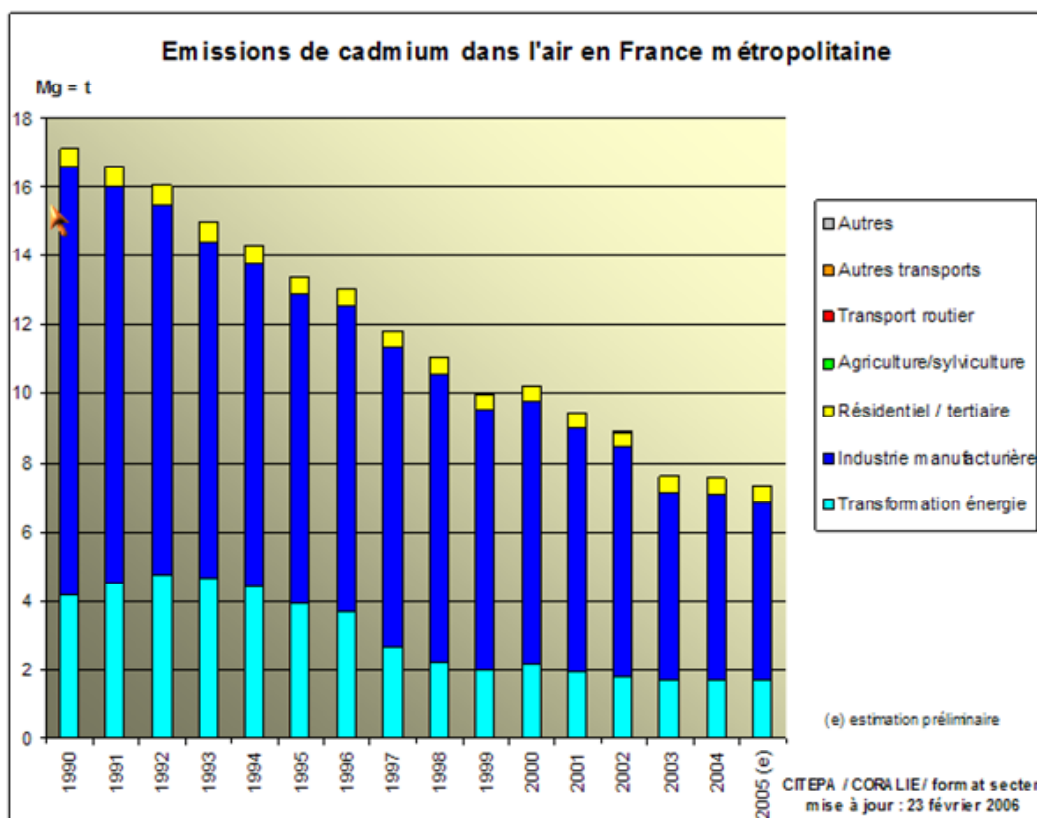


Figure III-1 : Quantités des émissions annuelles de cadmium en France en fonction des usages. (Source : www.citepa.org)

Le sulfate de cadmium est le composé chimique le plus abondant de l'élément Cd dans l'air ambiant des usines pyrométallurgiques et les effluents particulaires PM_{10} et $\text{PM}_{2.5}$ ¹. Les fines particules de CdSO_4 sont inhalables et facilement biodisponibles pour l'organisme. Les concentrations à risques dans l'air sont très basses ($\sim \text{ng/m}^3$). L'intoxication au cadmium se manifeste par des vertiges, de l'anémie, des douleurs osseuses, et des lésions aux reins. L'émission des poussières et des fumées de cheminées après filtrage, libère dans la troposphère les particules les plus fines de CdSO_4 . Elles vont être soumises aux conditions météorologiques et atmosphériques (vent, gaz, hydrométéores, aérosols organiques et

minéraux) avant une possible inhalation et un probable dépôt sur les sols ou les eaux. La probabilité de rencontre et d'agrégation de particules de sulfates métalliques (Pb, Zn, Cd) avec les poussières minérales de la troposphère n'est pas nulle. Des agrégats entre particules d'aérosols minérales et particules de sulfates métalliques ont été observés sous la forme d'agrégats de particules de PbSO_4 et de calcite collectées par impaction dans l'air urbain d'une zone d'environ 3 km autour des cheminées de fonderies de plomb et de zinc¹.

Le but de ce chapitre est de prévoir par une étude de laboratoire la chimie hétérogène entre particules de calcite et de sulfate de cadmium dans des conditions météorologiques les plus proches de la troposphère. La caractérisation et la formation des espèces chimiques à l'interface sont nos objectifs principaux tout en analysant la taille et la morphologie des particules formées qui sont avec la spéciation les paramètres importants de la toxicité par inhalation du cadmium.

Nos travaux ont débuté avec la caractérisation des différents hydrates de sulfates de cadmium puis leur spéciation en solution. L'étude des interactions entre une microparticule de calcite et une particule de sulfate de cadmium s'effectue à l'air, avec une pression partielle de CO_2 équivalente à l'atmosphère (0,3 mbar). Les agrégats de CdSO_4 et CaCO_3 ont été exposés à différents degrés d'hygrométrie et à de l'eau de condensation en surface des particules. L'hygroscopie du sulfate de cadmium et la solubilité de la calcite font que l'eau est un paramètre important des interactions et de la réactivité chimique au niveau des particules individuelles.

1. Structures et spectres Raman des hydrates et des solutions aqueuses de CdSO_4

Le sulfate de cadmium existe sous trois phases hydratées $\text{CdSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, et une phase anhydre CdSO_4 . Les produits se présentent sous la forme de petits cristaux incolores d'environ 2 μm (Figure III-2) très solubles dans l'eau. La forme commerciale la plus courante est le $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$.

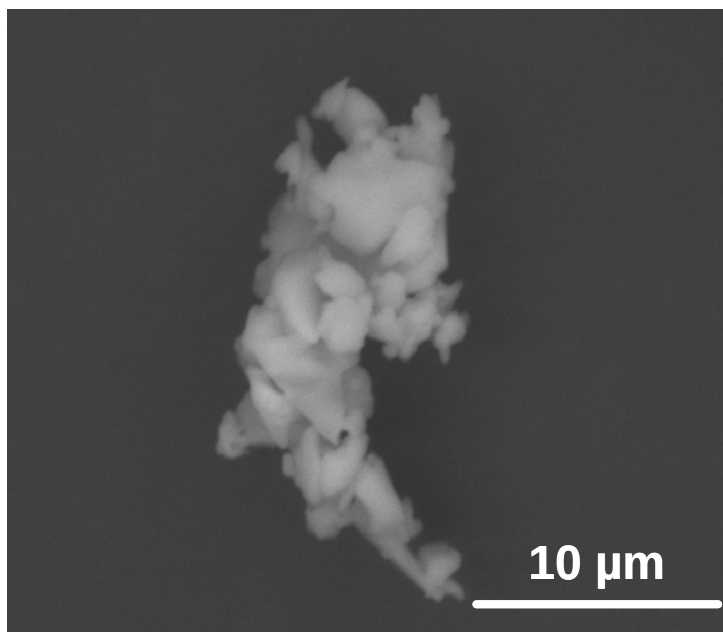
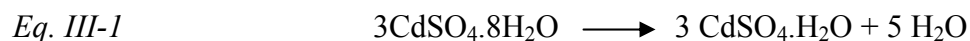


Figure III-2 : Image par microscopie électronique à balayage (MEB) en électrons secondaires d'un agrégat de cristaux de $\text{CdSO}_4.8/3\text{H}_2\text{O}$.

La phase $\text{CdSO}_4.8/3\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le système monoclinique avec pour groupe d'espace C2/c et 4 entités moléculaires⁴. L'ion Cd^{2+} est coordonné à 2 atomes O de H_2O et 4 O des ions SO_4^{2-} . La coordination de Cd^{2+} est octaédrique avec une distance moyenne Cd-O de 0,229 nm. Le spectre Raman de cette phase montre les bandes à 452, 624, 1004 et 1100 cm^{-1} qui sont caractéristiques de l'ion SO_4^{2-} déformé dans son environnement de coordination. La bande observée à 325 cm^{-1} est attribuée au mode d'élongation de l'octaèdre Cd-O_6 ⁵.

L'ion libre SO_4^{2-} a une symétrie moléculaire T_d et 9 degrés de liberté internes. La représentation irréductible du groupe T_d prévoit 4 modes de vibrations ($\text{A}_1 + \text{E} + 2 \text{F}_2$) tous actifs en diffusion Raman. Le mode ν_1 (A_1 , stretching) est attendu à 981 cm^{-1} , le mode ν_2 (E , bending) à 452 cm^{-1} , le mode ν_3 (F_2 , déformation) à 1104 cm^{-1} et ν_4 (F_2 , déformation) à 613 cm^{-1} . Il est possible de dénombrer les modes de vibrations dans le cristal de $\text{CdSO}_4.8/3\text{H}_2\text{O}$ en tenant compte des symétries de sites et du cristal. Cependant, les nombreux modes attendus n'ont pas d'équivalents expérimentaux en diffusion Raman et en absorption IR qui présentent des bandes relativement larges. Il est plus raisonnable de décrire les spectres Raman par rapport à la déformation du tétraèdre SO_4^{2-} et à un abaissement de la symétrie T_d .

La déshydratation thermique de $\text{CdSO}_4.8/3\text{H}_2\text{O}$ conduit à une phase correspondant à la composition $\text{CdSO}_4.\text{H}_2\text{O}$ (Eq. III-1).



La phase $\text{CdSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le système monoclinique avec pour groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{c}$ et 4 entités moléculaires ⁶. L'ion Cd^{2+} est coordonné à 2 atomes O de H_2O et 4 O des ions SO_4^{2-} . La coordination de Cd^{2+} est octaédrique avec des distances Cd-O comprises entre 0,221 et 0,236 nm. Le spectre Raman de la phase $\text{CdSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ est peu différent de celui de la phase $\text{CdSO}_4\cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$, notamment en ce qui concerne les bandes caractéristiques de l'entité sulfate, le mode ν_1 passe de 1004 à 1002 cm^{-1} (Figure III-3).

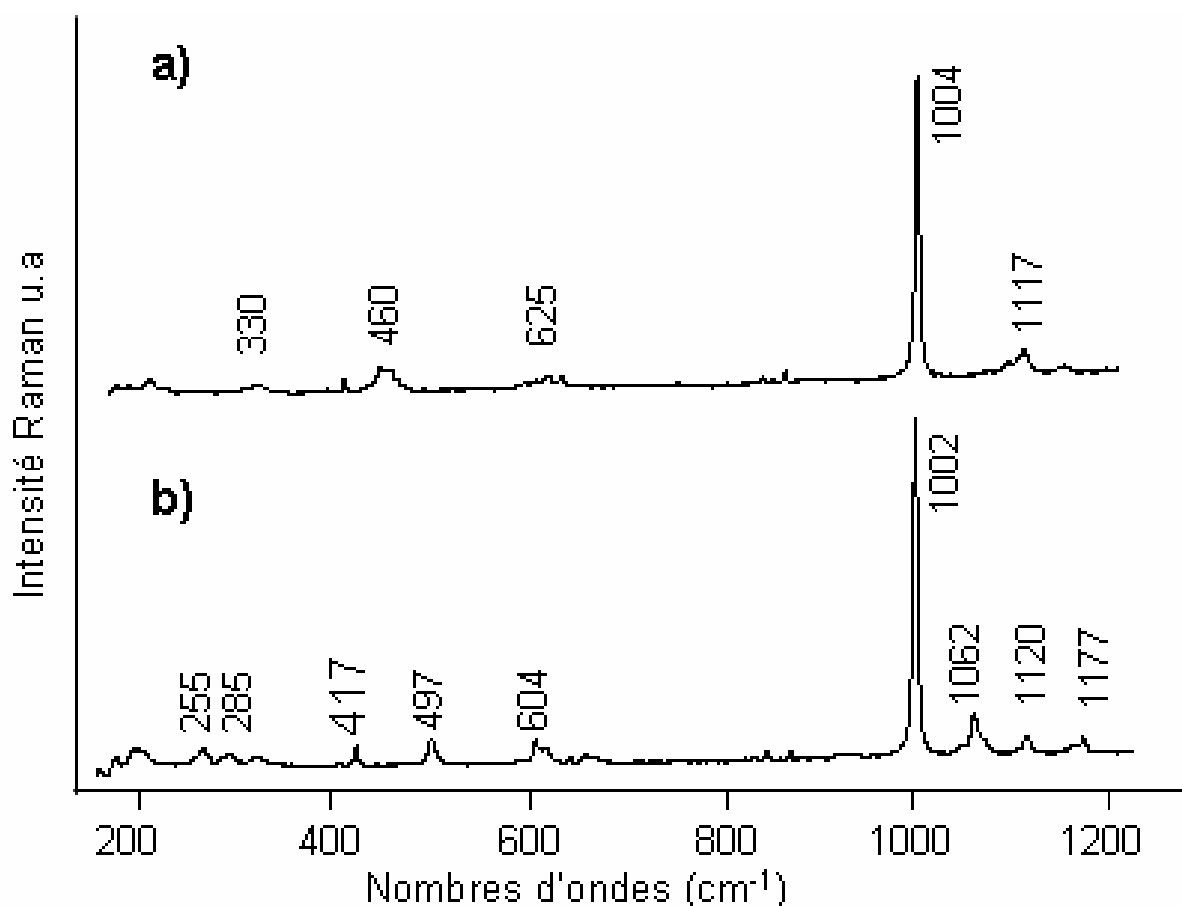
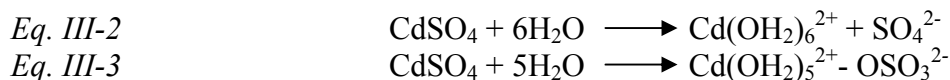


Figure III-3 : Spectres Raman après évaporation d'une goutte de solution aqueuse de CdSO_4 : a) $\text{CdSO}_4\cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ pendant la cristallisation ; b) $\text{CdSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ après déshydratation.

L'addition d'une goutte d'eau pure sur les microparticules de $\text{CdSO}_4\cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ déposées sur une lame de microscope provoque la dissolution des microcristaux. La goutte de solution est abandonnée dans une atmosphère d'humidité relative (HR) d'environ 40 % à 20°C et à pression atmosphérique. Au bout de 24 h, la goutte de solution s'est totalement évaporée. Des mesures de microspectrométrie Raman *in situ* ont été effectuées pendant le processus de concentration et de déshydratation. En solution aqueuse diluée ($\sim 1\text{ M}$) la bande ν_1 est observée à 984 cm^{-1} avec un épaulement à 989 cm^{-1} . Le pic à 984 cm^{-1} est attribué au mode

ν_1 de l'ion SO_4^{2-} libre (Eq. III-2) et l'épaulement à 989 cm^{-1} au mode ν_1 d'un ligand sulfato conduisant à une paire d'ions de contact avec coordination du ligand sulfato (Eq. III-3) ⁷.



Lors de l'évaporation de la solution aqueuse de CdSO_4 , l'épaulement à 989 cm^{-1} devient le pic principal alors qu'émerge un autre épaulement à 993 cm^{-1} avant toute cristallisation. Ces modifications spectrales indiquent des réarrangements de la sphère de coordination de Cd^{2+} qui impliquent les groupements sulfates. Pendant la cristallisation, le spectre Raman de la phase $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ est observé, alors que le spectre Raman obtenu après déshydratation complète dans les conditions expérimentales correspond à la phase $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

D'après l'image (MEB) en électrons secondaires réalisée sous vide poussé, le $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ précipite en formant des nodules d'environ $100\text{ }\mu\text{m}$ (Figure III-4). La surface des nodules est lisse et se caractérise par une fissure centrale. L'analyse élémentaire (MEB-EDS) n'a révélé aucune modification de la composition.

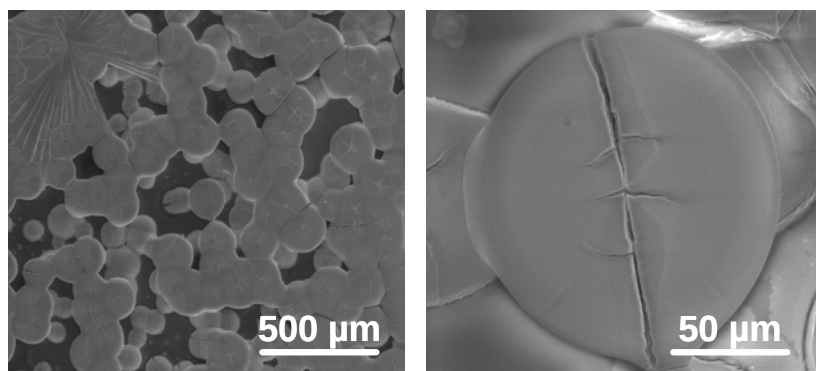


Figure III-4 : Images MEB (électrons secondaires) du dépôt de $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ après évaporation de la goutte d'eau.

2. Le système $\text{CdSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--pH}$

La calcite au contact de l'eau va générer principalement des ions CO_3^{2-} , HCO_3^- et OH^- (cf liste complète Figure II-9) qui sont susceptibles d'interagir avec les ions $\text{Cd}(\text{OH}_2)_6^{2+}$. La spéciation en solution de la calcite a été recalculée par l'intermédiaire du logiciel « JCHESS » à partir des constantes des différents équilibres des bases de données disponibles (Figure III-5) avec une granulométrie imposée à une taille de grain de l'ordre du millimètre. Les deux paramètres les plus susceptibles de réagir directement avec CdSO_4 sont les ions OH^- et CO_3^{2-} .

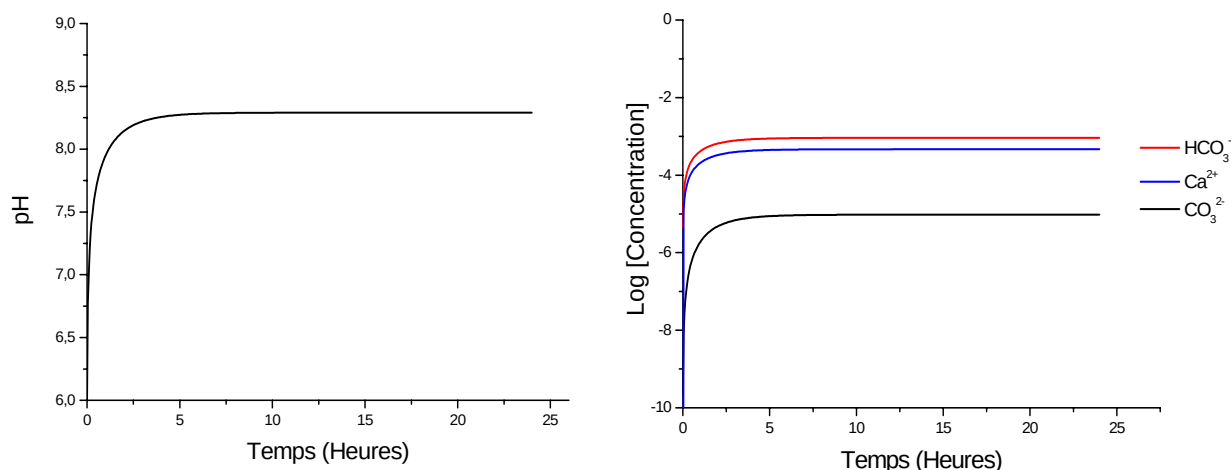


Figure III-5 : pH et concentrations de Ca^{2+} , HCO_3^- et de CO_3^{2-} calculés lors de la dissolution de calcite (CaCO_3) dans l'eau.

La simulation des quantités de produits précipités lors de l'addition successive de NaOH (0,2 M) à une solution de CdSO_4 ($1,1 \cdot 10^{-3}$ M) a été effectuée par l'intermédiaire du logiciel JCHESS (Figure III-6) à partir des constantes d'équilibre mettant en jeu CdSO_4 , $\text{Cd}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2$, et $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (cf liste complète annexe III.1).

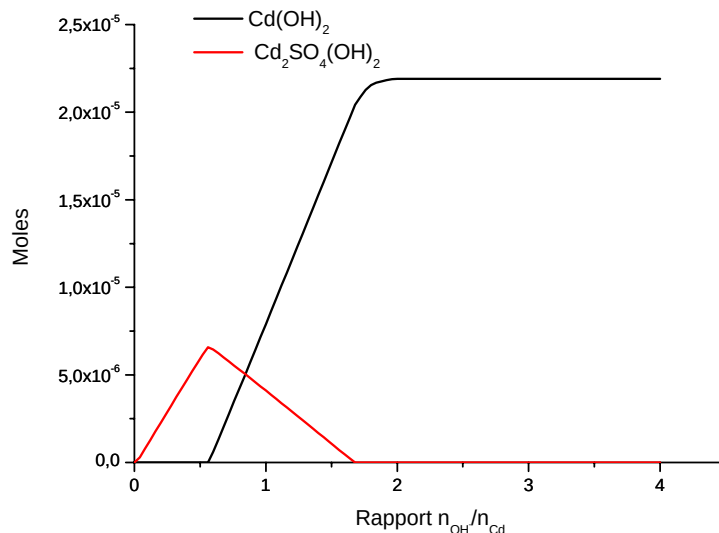


Figure III-6 : Quantités calculées des phases précipitées lors de l'addition successive d'une solution de NaOH (0,2 M) à une solution de CdSO_4 ($1,1 \cdot 10^{-3}$ M).

D'une manière analogue à la précédente, des additions successives de Na_2CO_3 ($7,5 \times 10^{-2}$ M) à une solution de CdSO_4 ($8,4 \times 10^{-4}$ M) ont été simulées (Figure III-7), à partir des constantes d'équilibre mettant en jeu CdSO_4 , $\text{Cd}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2$, CdO et CdCO_3 (cf liste complète annexe III.1).

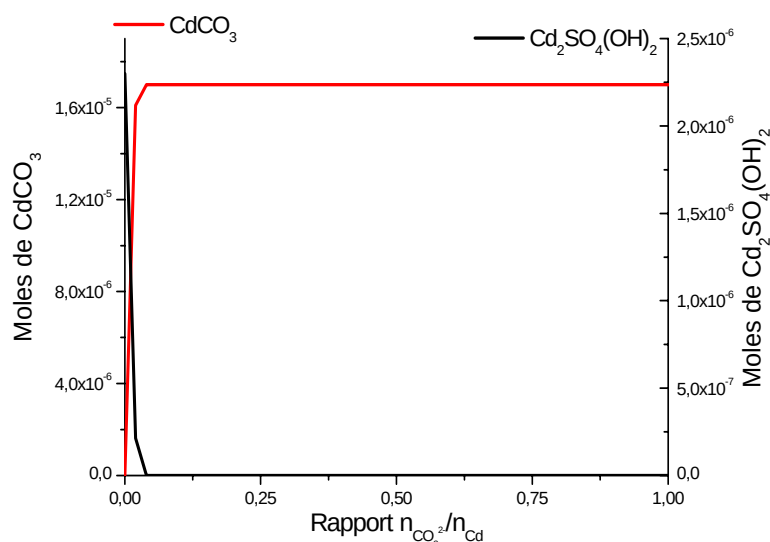


Figure III-7 : Quantités calculées des phases précipitées lors de l'addition successive d'une solution de Na_2CO_3 ($7,5 \times 10^{-2} \text{ M}$) à une solution ($8,4 \times 10^{-4} \text{ M}$) de CdSO_4 .

Des additions successives d'une solution de NaOH ($0,2 \text{ M}$) à 20 mL d'une solution de CdSO_4 ($1,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) provoquent l'apparition d'un précipité blanc dès les premières additions. Les précipités sont collectés par filtration pour cinq additions successives correspondantes aux rapports 0,5; 1; 1,5; 2 et 4. Après lavage à l'eau et séchage à l'air, les diffractogrammes de rayons X des poudres ont été enregistrés pour 2θ entre 0 et 40° (Figure III-8). L'analyse qualitative des diffractogrammes des rapports 0,5; 1; 1,5 montre que les précipités sont des mélanges de deux phases par comparaison avec les diffractogrammes de phases des bases de données (fiches JCPDS : $3\text{CdSO}_4 \cdot 5\text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ n°16-0816, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ n°73-0969). $\text{Cd}(\text{OH})_2$ et $3\text{CdSO}_4 \cdot 5\text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sont les 2 phases détectées par DRX avec $3\text{CdSO}_4 \cdot 5\text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ comme phase majoritaire d'après les intensités des réflexions. La phase $\text{Cd}(\text{OH})_2$ est seule détectée pour les rapports 2 et 4.

Les précipitations s'effectuent selon les réactions :



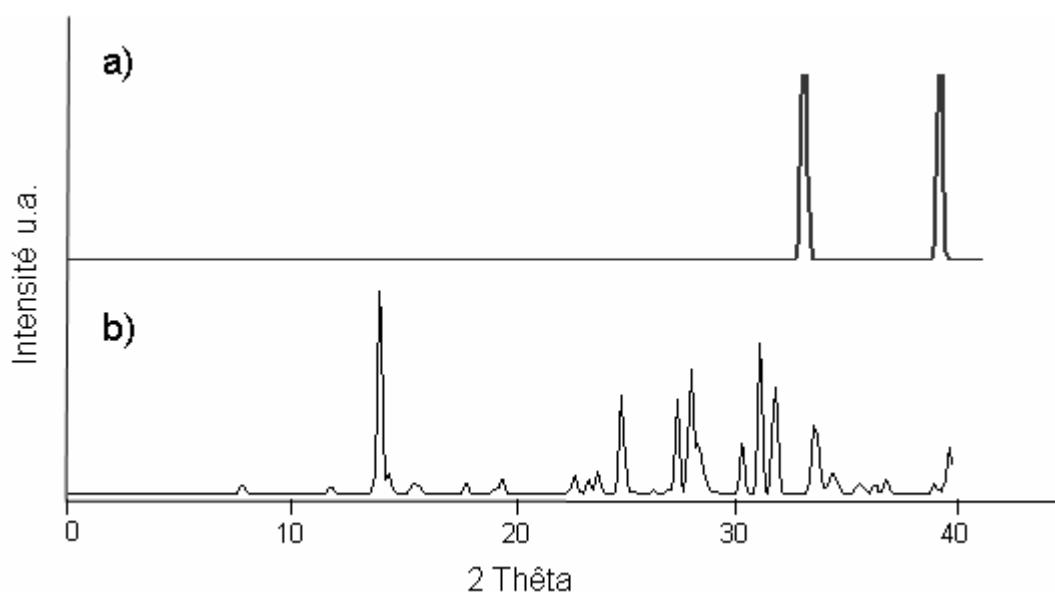
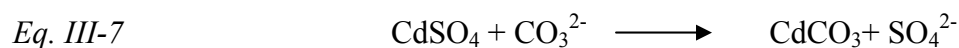


Figure III-8 : Diffractogrammes de référence des produits identifiés dans les précipités issus de la réaction entre CdSO_4 et NaOH ; a) CdO ; b) $3\text{CdSO}_4.5\text{Cd}(\text{OH})_2.x\text{H}_2\text{O}$ ⁸.

L'expérience précédente a été reconduite dans le cas d'ajouts successifs d'une solution de Na_2CO_3 ($7,5 \times 10^{-2}$ M) à 20 mL à une solution de CdSO_4 ($8,4 \times 10^{-4}$ M). Les précipités sont collectés par filtration pour 5 additions successives correspondantes aux rapports 0,25, 0,50, 0,75, 1 et 2. Les diffractogrammes de rayons X des précipités ont été enregistrés pour 2θ entre 0 et 40° (Figure III-9). L'analyse qualitative des diffractogrammes des rapports 0,25 ; 0,50 montre que les précipités sont des mélanges de deux phases par comparaison avec les diffractogrammes des références (fiches JCPDS: CdCO_3 n°52-1547 ; $3\text{CdSO}_4.5\text{Cd}(\text{OH})_2.x\text{H}_2\text{O}$ n°16-0816). CdCO_3 et $3(\text{CdSO}_4).5(\text{Cd}(\text{OH})_2).x\text{H}_2\text{O}$ sont les deux phases détectées par DRX avec CdCO_3 comme phase majoritaire pour le rapport 0,75. La phase CdCO_3 (otavite) est seule détectée pour les rapports 1 et 2. Les structures des hydroxysulfates de cadmium sont connues mais les systèmes cristallins dépendent du degré d'hydratation x ⁹.



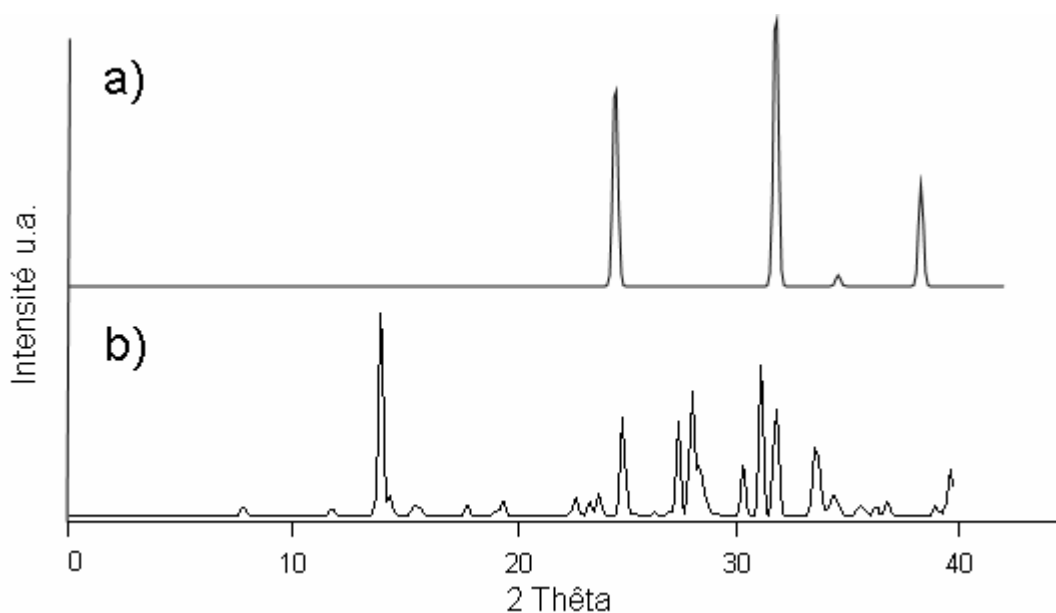


Figure III-9 : Diffractogrammes de référence des produits identifiés dans les précipités issus de la réaction entre CdSO_4 et Na_2CO_3 ; a) Diffractogramme de référence de CdCO_3 ; b) Diffractogramme de référence de $3\text{CdSO}_4 \cdot 5\text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ⁸.

Le CdCO_3 (otavite) cristallise dans un système rhomboédrique avec un groupe d'espace $R\bar{3}c$ identique à la calcite.

L'analyse par microspectrométrie Raman automatisée des précipités obtenus par des ajouts de NaOH et Na_2CO_3 à des solutions de CdSO_4 permet de confirmer les résultats de diffraction des rayons X par la mise en évidence, après analyse multivariée (MCR), de trois spectres Raman différents sur l'ensemble des échantillons (Figure III-10). Les zones analysées correspondent à $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ (Figure III-11). La Figure III-11-a montre que CdO est majoritaire pour un rapport $n_{\text{OH}}/n_{\text{Cd}} = 4$. La Figure III-11-c met en évidence exclusivement CdCO_3 pour un rapport $n_{\text{CO}_3}/n_{\text{Cd}} > 0,75$ alors que la Figure III-11-b ne révèle que l'espèce $3\text{CdSO}_4 \cdot 5\text{Cd}(\text{OH})_2$ comme espèce majoritaire pour $n_{\text{OH}}/n_{\text{Cd}} < 0,5$ et pour $n_{\text{CO}_3}/n_{\text{Cd}} < 0,25$. CdO est obtenu par déshydratation de $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

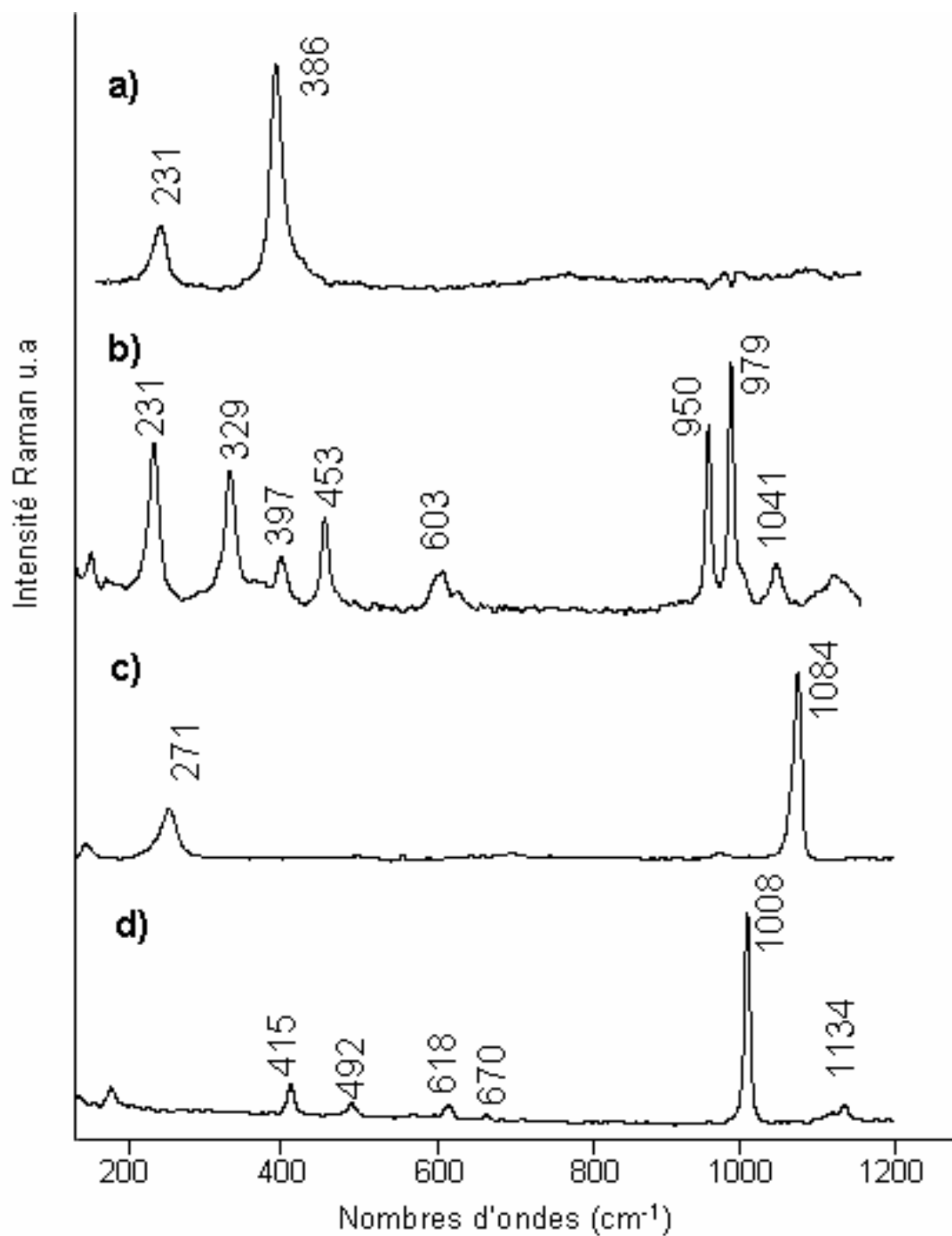


Figure III-10 : Spectres Raman extraits par la procédure MCR à partir des images $20 \times 20 \mu\text{m}$ des précipités issues de l'ensemble des ajouts successifs de NaOH et Na_2CO_3 ; a) CdO ; b) $3\text{CdSO}_4 \cdot 5\text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; c) CdCO_3 ; d) Spectre Raman de référence de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

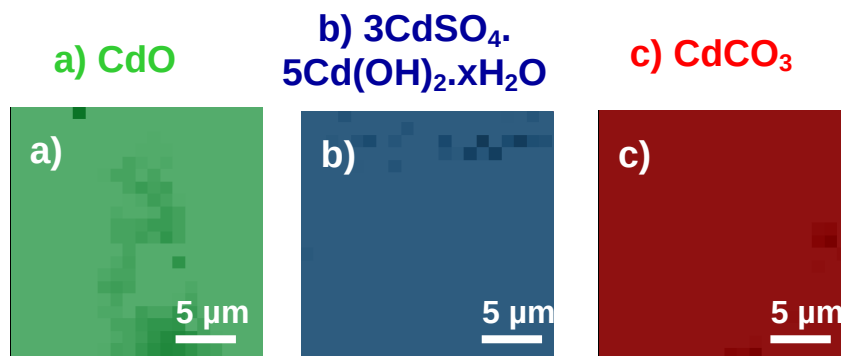


Figure III-11 : Images Raman de taille $20 \times 20 \mu\text{m}$ des précipités issus des réactions a) $n_{\text{OH}}/\text{Cd} = 2.0$; b) $n_{\text{OH}}/\text{Cd} < 0,25$; c) $n_{\text{CO}_3}/\text{Cd} = 0,75$

L'attribution du spectre Raman de CdO est sans ambiguïté ainsi que celle de l'otavite (CdCO_3) qui a la structure de la calcite^{10,11}. Il n'apparaît pas utile de faire un dénombrement complet des modes Raman de l'hydroxysulfate de cadmium, toutefois les modes Raman intenses à 950 et 979 cm^{-1} sont attribuables à des modes ν_1 de deux groupements sulfate inéquivalents dans l'espèce $3\text{CdSO}_4 \cdot 5\text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

3. Interaction de la face $\{10\bar{1}4\}$ de la calcite (CaCO_3) avec des microcristaux de $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$.

L'interaction de microcristaux de $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ avec la face $\{10\bar{1}4\}$ d'un cristal de calcite est un modèle chimique de l'interaction à long terme d'une particule de CdSO_4 issue d'une émission industrielle avec une particule de calcite provenant des aérosols minéraux de la troposphère. Les conditions expérimentales respectent la face cristalline la plus probable de la particule de calcite, la pression atmosphérique, la température ambiante ainsi que l'humidité relative. Deux situations limites sont considérées : d'une part, l'agglomérat de particules calcite- CdSO_4 est formé avant l'exposition à l'humidité, d'autre part l'agglomérat est formé après l'exposition à l'humidité de la particule de calcite.

L'addition d'une goutte d'eau saturée en gaz carbonique atmosphérique et d'eau prééquilibrée avec de la calcite à l'atmosphère permet d'aboutir aux mêmes résultats que la condensation de l'eau mais avec des risques de déplacement des cristaux.

L'enregistrement et le traitement MCR des différentes images Raman acquises ont permis d'extraire trois spectres Raman. L'identification des spectres extraits a été effectuée par comparaison avec des spectres Raman de référence à l'aide du logiciel Spectral Library

Search ID 301 software (Thermo Galactic). La correspondance avec les spectres de référence des espèces $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, et la calcite est estimée à plus de 95 % (Figure III-12).

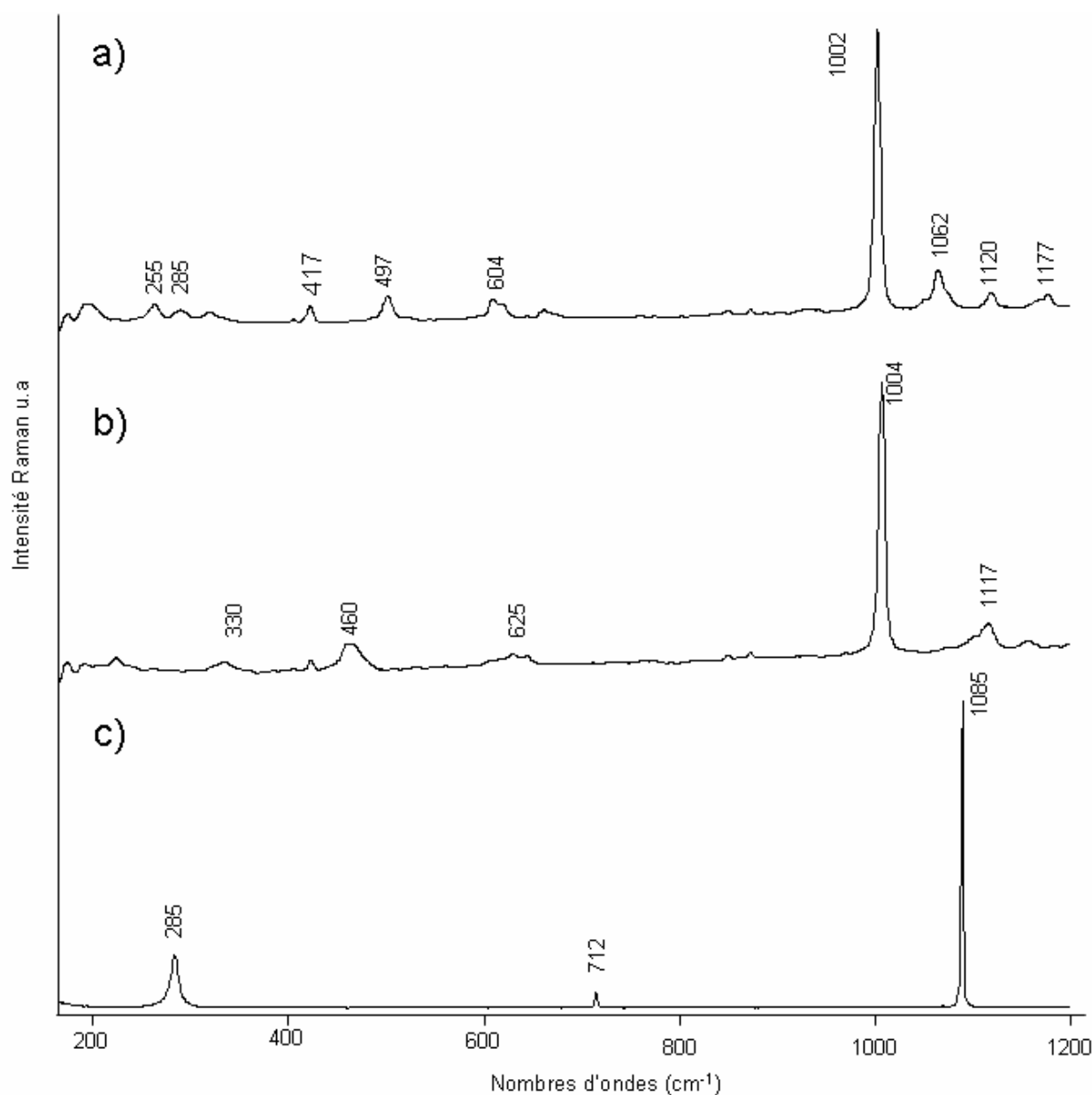


Figure III-12 : Spectres Raman extraits par traitement multivarié a) $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; b) $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$; c) CaCO_3 .

Des microcristaux de $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ ont été déposés à la surface $\{10\bar{1}4\}$ de la calcite et exposés à l'atmosphère avec des HR comprises entre 40 et 80 %. Aucune réaction n'est observée que ce soit par microscopie électronique à balayage ou par microspectrométrie Raman (Figure III-13-A). La condensation d'une quantité d'eau équivalente à une goutte sur les cristaux de $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ provoque une solubilisation rapide des cristaux. Après un temps de contact d'environ 24 h, l'échantillon est exposé à l'air ambiant (HR ~ 40 %).

L'acquisition et le traitement d'images Raman à différents endroits de l'échantillon, en cours de déshydratation, montrent la présence de solutions concentrées de CdSO_4 et d'hydrates. Une déshydratation jusqu'à siccité de l'échantillon conduit à la présence exclusive de cristaux de $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ à la surface de la calcite et d'un dépôt de $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Figure III-13-B).

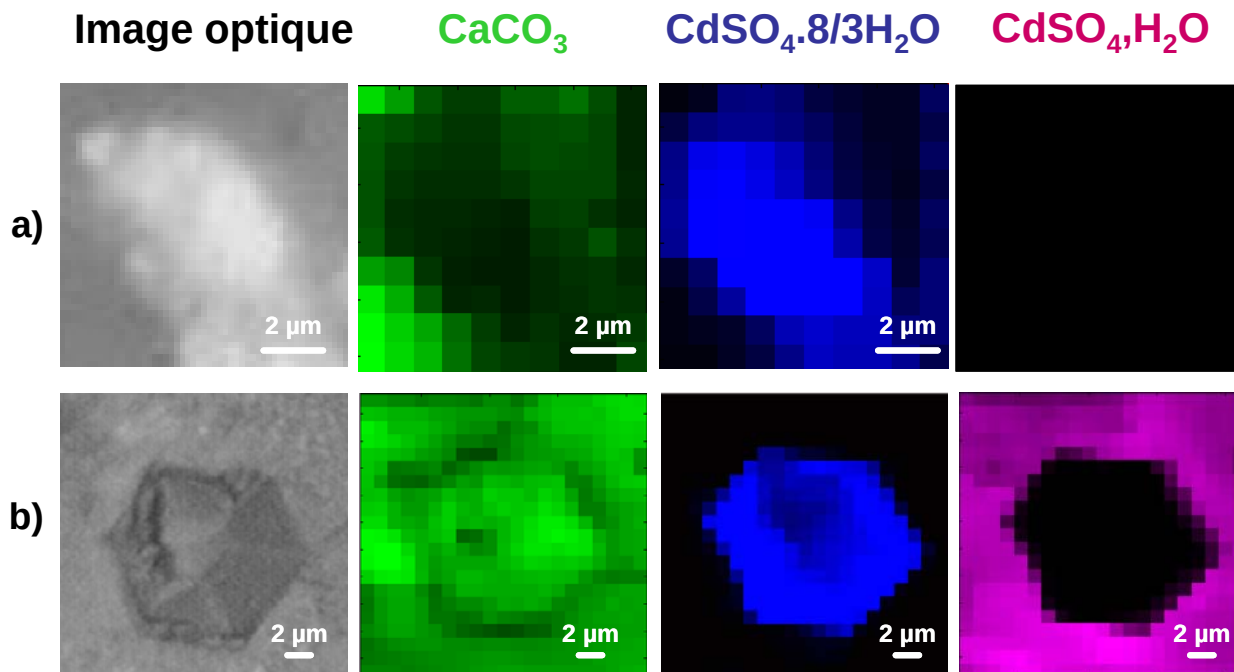


Figure III-13 : a) Dépôt de microcristaux $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ sur la surface $\{10\bar{1}4\}$ de la calcite à l'atmosphère; b) Dépôt de cristaux sur la surface $\{10\bar{1}4\}$ de la calcite après condensation d'eau (24 h) et déshydratation à l'air. Chaque couleur représente une espèce CaCO_3 (vert), $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ (bleu); $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (mauve). Le noir traduit l'absence de composé.

Ce résultat apparaît surprenant au regard des travaux publiés sur la capture par la calcite des ions Cd^{2+} des solutions aqueuses diluées¹². Ces travaux dont les principales conclusions ont été résumées dans le chapitre II mettent en évidence une fine couche de CdCO_3 (otavite) à la surface de la calcite. Dans une expérience comparable, la goutte de solution de CdSO_4 à la surface de la calcite est enlevée et après un lavage rapide à l'eau pure du cristal. Différentes images Raman de la surface du cristal sont collectées. Aucune espèce de cadmium n'est détectée sur la surface de la calcite par microspectrométrie Raman (Figure III-14 a-c). Cependant, l'analyse par spectrométrie TOF-SIMS en conditions statiques montre que du cadmium est présent en surface de la calcite et qu'il est réparti de façon uniforme (Figure III-14-d). L'image en ions secondaires est reconstituée par intégration du pic Cd^+ de masse à $m/z=114$ uma sur toute la surface analysée.

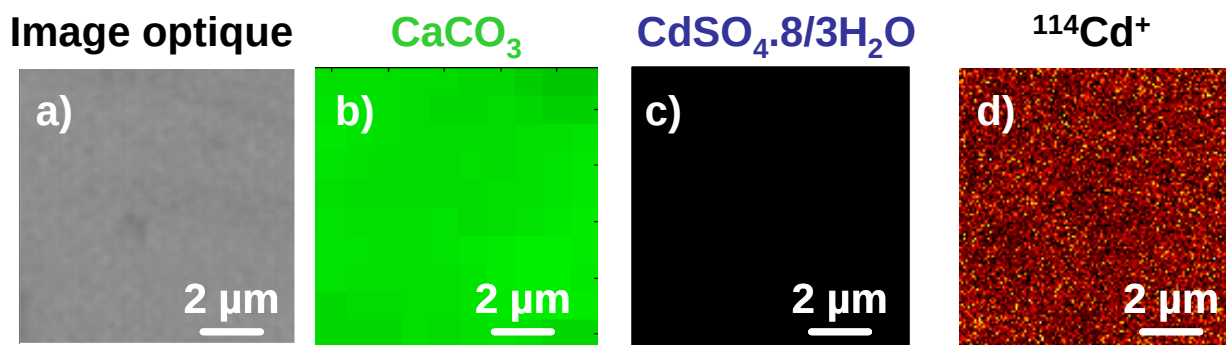


Figure III-14 : Dépôt d'un film de CdCO_3 (otavite) par contact (1 h) d'une solution diluée de CdSO_4 avec la face $\{10\bar{1}4\}$ de la calcite. a) image optique ; b) image Raman de la calcite ; c) absence d'image Raman de $\text{CdSO}_4.8/3\text{H}_2\text{O}$ et de CdCO_3 ; d) image TOF S-SIMS de l'ion $^{114}\text{Cd}^+$.

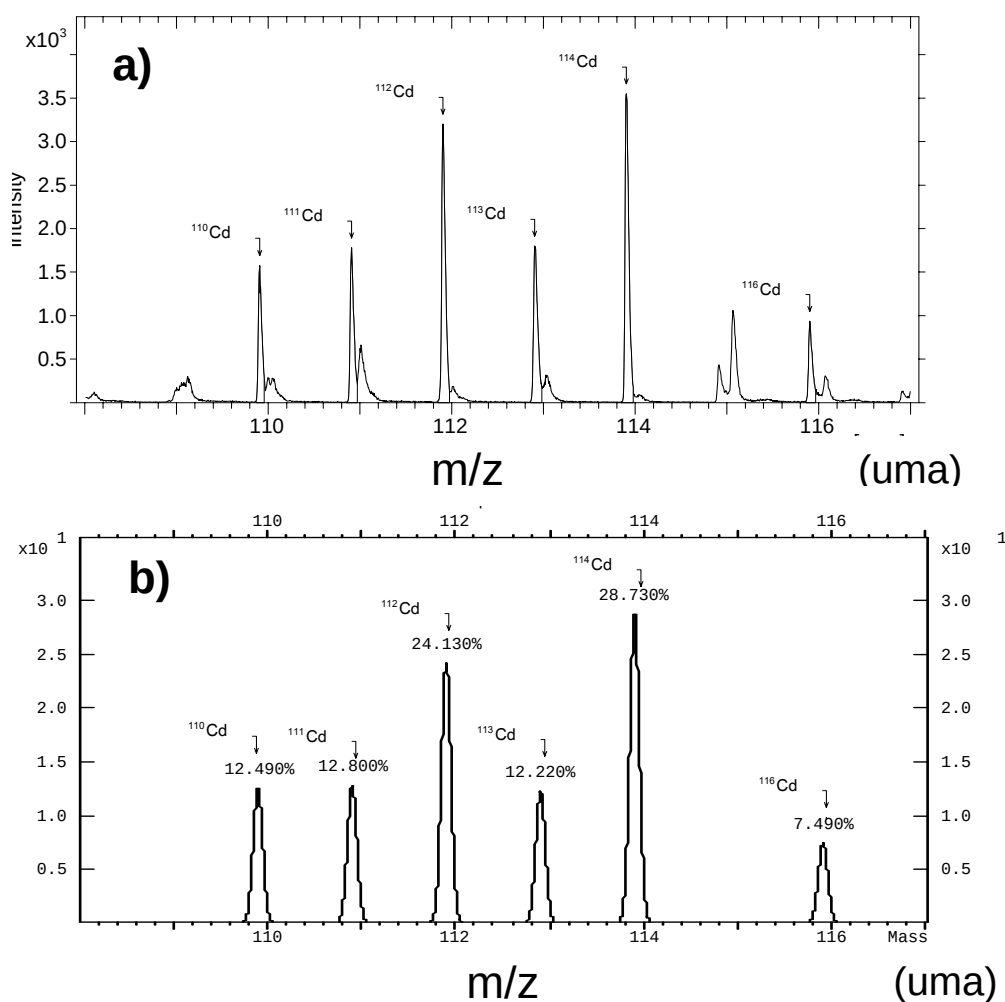


Figure III-15 : Spectre de masse ToF-SIMS des ions positifs du film d'otavite (CdCO_3) formé par contact d'une solution diluée de CdSO_4 avec la face $\{10\bar{1}4\}$ de la calcite (CaCO_3) ; a) spectre expérimental ; b) spectre calculé à partir de la formule $(a_1 + a_2 + \dots + a_p)^n$ où "n" est le nombre d'atomes ayant "p" isotopes avec " a_i " correspondant aux abondances naturelles¹³.

Ce résultat est tout à fait en accord avec les résultats publiés concernant la capture par la calcite des ions Cd^{2+} des solutions diluées. Il est intéressant de comparer l'image TOF S-SIMS avec l'image topographique par AFM publiée récemment d'une expérience comparable avec une solution diluée de Cd^{2+} ¹⁴. L'adsorption pendant 24 h d'une solution de Cd^{2+} (10^{-6} M) sur la face $\{10\bar{1}4\}$ conduit à l'image AFM (Figure III-16) qui indique une surface dont les rugosités ne dépassent pas 1,5 nm. Le mince dépôt de CdCO_3 (otavite) empêche la dissolution ultérieure de la calcite d'après un résultat de diffraction X par réflexion ¹². Dans notre cas, l'eau dissout rapidement une petite quantité de CdSO_4 qui au contact de la calcite donne un mince dépôt d'otavite. Ce film gêne fortement la dissolution ultérieure de la calcite et la carbonatation de CdSO_4 . Après séchage, les hydrates $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sont détectés par imagerie Raman et analyse MCR sur la surface $\{10\bar{1}4\}$ de la calcite. $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ sous la forme d'un cristal hexagonal et $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sous la forme d'un dépôt.

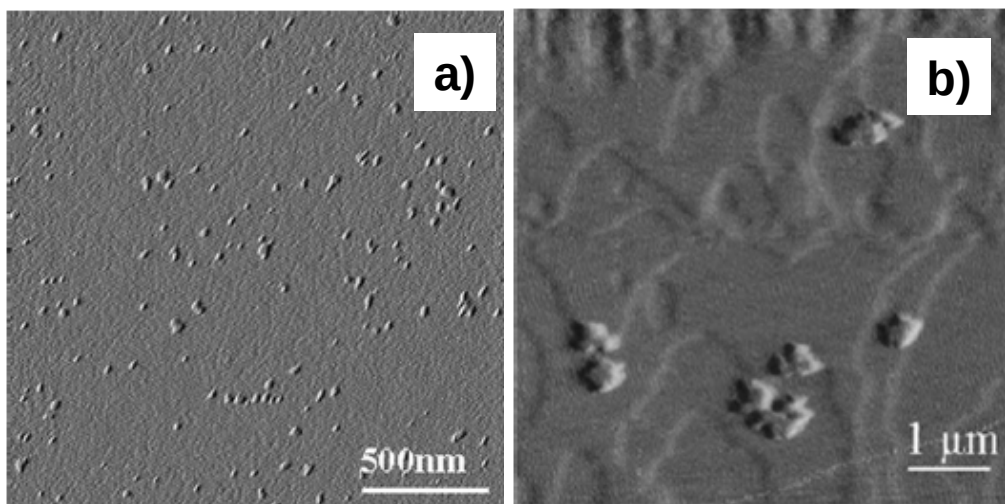


Figure III-16 : Images AFM ex situ de la face $\{10\bar{1}4\}$ de la calcite après une exposition de 24 heures à une solution de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ a) 10^{-7} M; b) 10^{-4} M ¹⁴.

Des microcristaux de $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ sont déposés en surface $\{10\bar{1}4\}$ de la calcite préalablement en équilibre avec une goutte d'eau. Après 1 h de contact la solution est évacuée soigneusement. Des cartographies Raman de différentes zones de la surface sont enregistrées. La procédure MCR permet d'extraire deux spectres Raman. Ils ont été comparés avec la banque de spectre de Raman grâce au logiciel Spectral Library Search ID 301 software (Thermo Galactic). Les spectres Raman extraits correspondent à plus de 95 % aux spectres de références de CdCO_3 (Figure III-10) et la calcite contenus dans la base de données.

Les images Raman de la calcite et de l'otavite (CdCO_3) d'une zone représentative de l'échantillon sont reportées dans la Figure III-17. De petits cristaux d'otavite d'environ deux microns sont détectés sur la surface. La morphologie rhomboédrique des microcristaux d'otavite est mise en évidence par microscopie électronique à balayage (Figure III-18).

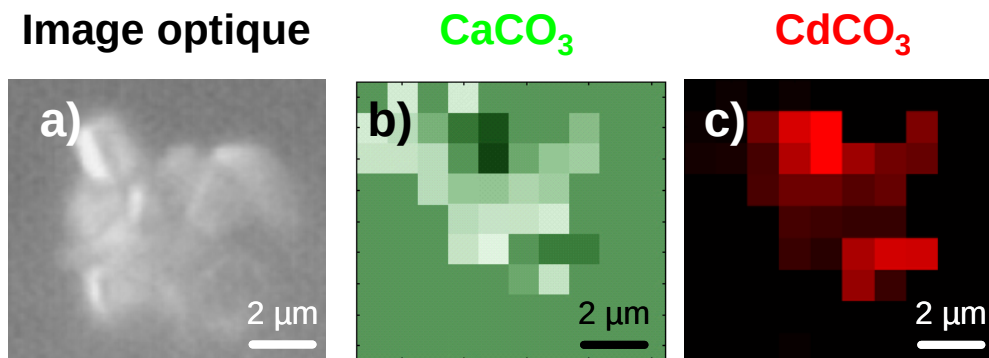


Figure III-17 : Cristaux de CdCO_3 (otavite) sur la surface $\{10\bar{1}4\}$ de la calcite obtenus après condensation d'eau (24 h) et addition de microcristaux de $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$: a) image optique ; b) image Raman de la calcite ; c) image Raman de CdCO_3 (otavite).

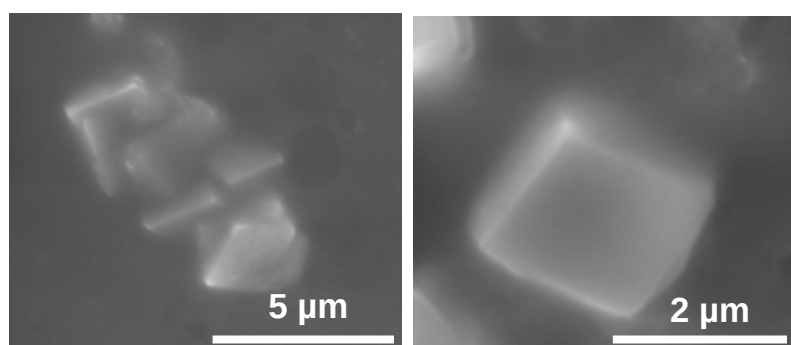


Figure III-18 : Images MEB (électrons secondaires) de cristaux d'otavite (CdCO_3) formés sur la surface $\{10\bar{1}4\}$ de la calcite obtenus après condensation d'eau (24 h) et addition de microcristaux de $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ (1 h).

L'expérience est répétée sans évacuation de la goutte de solution. Des cartographies de la surface ont été enregistrées après déshydratation à l'air ($\text{HR} \sim 40\%$), le traitement MCR des images Raman a permis d'extraire quatre spectres Raman. L'identification de chaque spectre extrait a été effectuée avec le logiciel Spectral ID avec une correspondance minimum de 95%. Trois de ces spectres sont attribués à des composés précédemment observés : CdCO_3 , $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et CaCO_3 . (Figure III-3 et Figure III-10). Le quatrième spectre extrait correspond à $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figure III-10). L'excès de CdSO_4 est détecté à la périphérie du microcristal de CdCO_3 sous la forme de $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Figure III-19 et Figure III-20), la présence de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gypse) est également mise en évidence (Figure III-21).

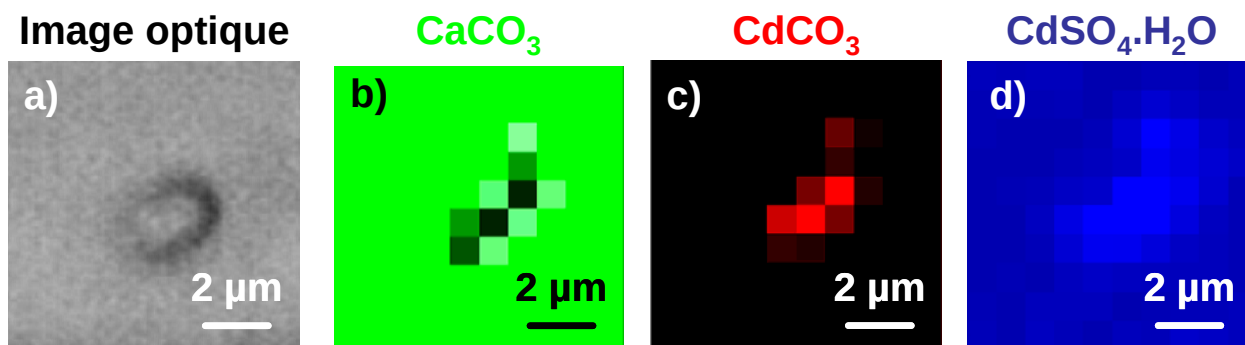


Figure III-19 : Cristal de CdCO_3 (otavite) sur la surface $\{10\bar{1}4\}$ de la calcite obtenu après condensation d'eau (24 h), addition de microcristaux de $\text{CdSO}_4.8/3\text{H}_2\text{O}$ et déshydratation (24h) : a) image optique ; b) image Raman de la calcite ; c) image Raman de CdCO_3 (otavite) ; d) image Raman de $\text{CdSO}_4.\text{H}_2\text{O}$.

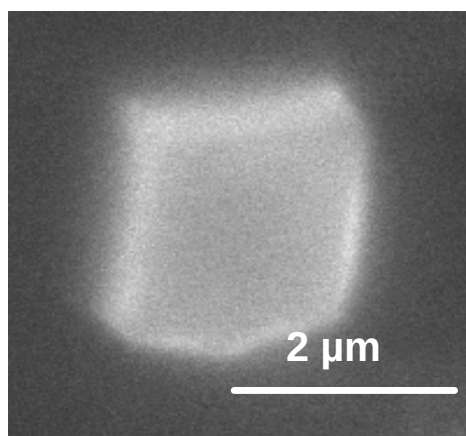


Figure III-20 : Image microscopie à balayage (MEB-EDS) en électrons rétrodiffusés d'un cristal d'otavite.

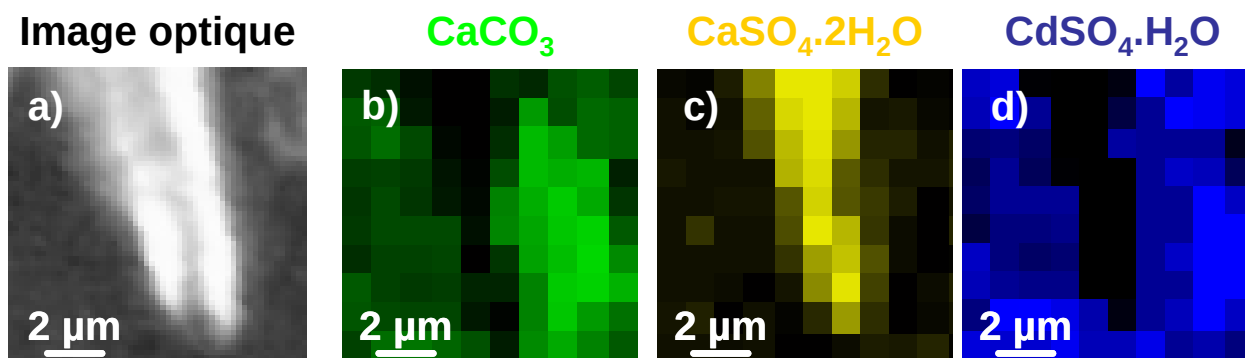


Figure III-21: Cristal de $\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$ après évaporation de la goutte d'eau ; a) Image optique b) Image Raman de CaCO_3 ; c) Image Raman de $\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$ (gypse) ; d) Image de $\text{CdSO}_4.\text{H}_2\text{O}$.

Le diagramme $\log[\text{CO}_3^{2-}] = f(\text{pH})$ des espèces précipitées a été calculé par l'intermédiaire du logiciel JCHESS, à partir des constantes d'équilibre de toutes les espèces susceptibles d'exister en solution, dans les précipités (cf liste complète annexe III.1) et en présence d'une

pression partielle de CO_2 équivalente à l'atmosphère. La comparaison des zones d'existence des phases précipitées avec les domaines de pH et de $\log[\text{CO}_3^{2-}]$ de la calcite en cours de dissolution (Figure III-22) montre sans ambiguïté que la seule phase solide susceptible de se former entre la calcite (CaCO_3) et CdSO_4 est l'otavite (CdCO_3).

Le contact entre une particule de CdSO_4 et une particule de CaCO_3 (calcite) à l'air n'engendre aucune modification des particules autant sur le plan morphologique que chimique dans l'agrégat. Par contre la présence d'une pellicule d'eau déclenche le changement de morphologie de la particule de CdSO_4 en un dépôt de différents hydrates et l'apparition de petits cristaux d'otavite (CdCO_3) et de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

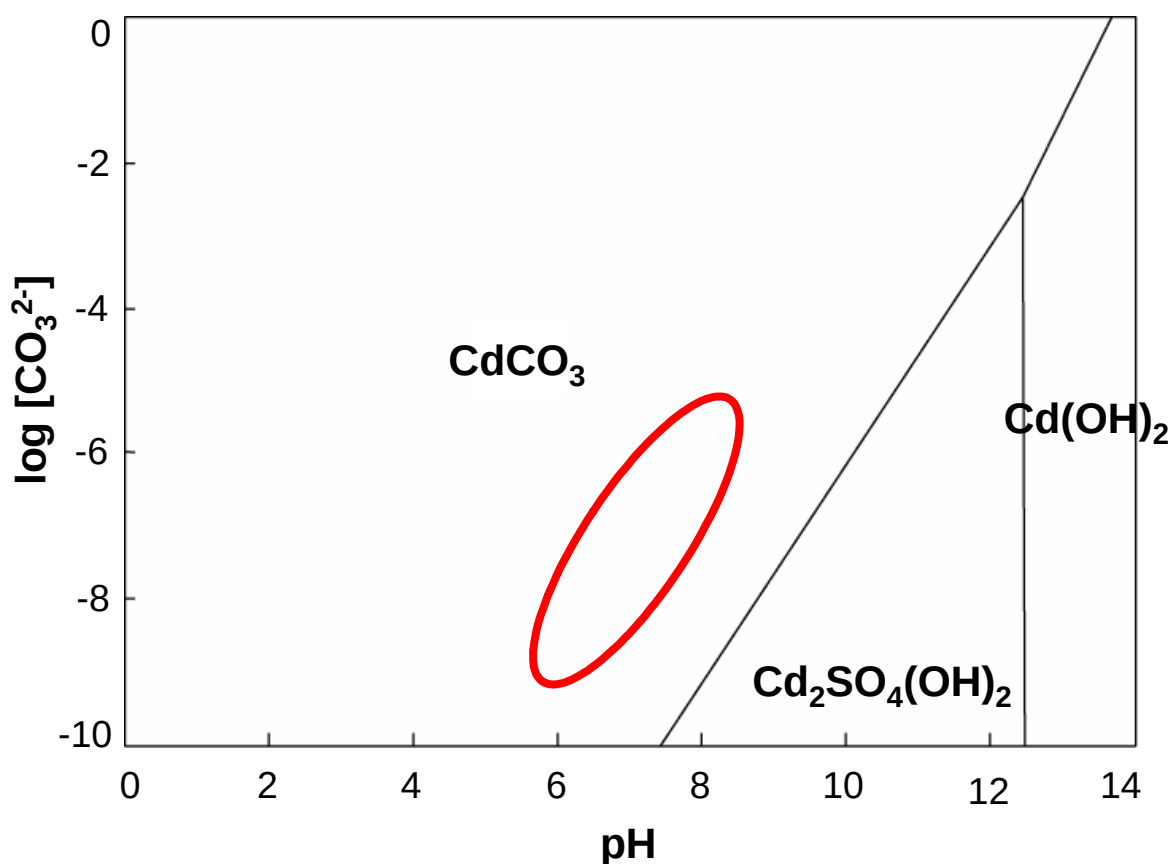


Figure III-22 : Diagramme $\log[\text{CO}_3^{2-}] = f(\text{pH})$ de la spéciation du cadmium en fonction du pH et de la concentration en carbonates CO_3^{2-} . La zone délimitée en rouge représente le domaine d'étude couvert par la dissolution de la calcite.

4. Conclusions

Le contact d'une particule de CdSO_4 avec une particule de CaCO_3 (calcite) ne conduit à aucune modification morphologique des cristaux en présence de CO_2 atmosphérique et d'une humidité relative comprise entre 40 et 80 %. La condensation d'une fine pellicule d'eau sur l'agrégat puis la déshydratation conduisent à une modification du degré d'hydratation de

CdSO_4 et de la morphologie cristalline. Le contact d'une particule de CdSO_4 avec une particule de CaCO_3 (calcite) recouverte d'une pellicule d'eau conduit, après déshydratation, à l'apparition de petits cristaux d'otavite (CdCO_3), de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et à un dépôt de $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à la surface de la particule de calcite.

Références bibliographiques

- (1) Sobanska, S.; Ricq, N.; Laboudigue, A.; Guillermo, R.; Bremard, C. et al. Microchemical Investigations of Dust Emitted by a Lead Smelter. *Environmental Science and Technology* **1999**, 33, 1334-1339.
- (2) Batonneau, Y.; Bremard, C.; Gengembre, L.; Laureyns, J.; Le Maguer, A. et al. Speciation of PM10 Sources of Airborne Nonferrous Metals within the 3-km Zone of Lead/Zinc Smelters. *Environmental Science and Technology* **2004**, 38, 5281-5289.
- (3) Giere, R.; Blackford, M.; Smith, K. TEM Study of PM2.5 Emitted from Coal and Tire Combustion in a Thermal Power Station. *Environ. Sci. Technol.* **2006**.
- (4) Caminiti, R.; Johansson, G. A refinement of the crystal structure of the cadmium sulfate 3CdSO₄.8H₂O. *Acta Chemica Scandinavica, Series A: Physical and Inorganic Chemistry* **1981**, A35, 451-455.
- (5) Zhang, Y.-H.; Chan, C. K. Understanding the hygroscopic properties of supersaturated droplets of metal and ammonium sulfate solutions using Raman spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, 106, 285-292.
- (6) Bregeault, J. M.; Herpin, P. Crystal structure of CdSO₄.H₂O. *Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie* **1970**, 93, 37-42.
- (7) Rudolph, W. W. Hydration and water-ligand replacement in aqueous cadmium(II) sulfate solution. A Raman and infrared study. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1998**, 94, 489-499.
- (8) <http://icsdweb.fiz-karlsruhe.de/index.php>.
- (9) Walter-Levy, L.; Groult, D.; Visser, J. W. Basic cadmium sulfates. I. Formation by aqueous means and radiocrystallographic study. *Bulletin de la Societe Chimique de France* **1974**, 67-71.
- (10) Rutt, H. N.; Nicola, J. H. Raman spectra of carbonates of calcite structure. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1974**, 7, 4522-4528.
- (11) Schaack, G.; Uhle, N. Raman spectra in doped cadmium oxide. *Solid State Communications* **1976**, 19, 315-318.
- (12) Chiarello, R. P.; Sturchio, N. C.; Grace, J. D.; Geissbuhler, P.; Sorensen, L. B. et al. Otavite-calcite solid-solution formation at the calcite-water interface studied in situ by synchrotron X-ray scattering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1997**, 61, 1467-1474.
- (13) Bouchoux, G.; Sablier, M. Spectrométrie de masse : Applications. *Les techniques de l'ingénieur*, p-2646, 1-14.
- (14) Chada, V. G. R.; Hausner, D. B.; Strongin, D. R.; Rouff, A. A.; Reeder, R. J. Divalent Cd and Pb uptake on calcite cleavage faces: An XPS and AFM study. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 288, 350-360.

Chapitre IV

Interaction entre des particules de ZnSO_4 et un cristal de calcite dans des conditions atmosphériques

Le zinc est le 25^{ème} élément en abondance de la croûte terrestre. On le trouve dans la nature essentiellement sous la forme de sulfure ZnS (blende). La principale utilisation du zinc est la galvanisation des aciers (57 %) pour la protection contre la corrosion. La galvanisation consomme 47 % du zinc exploité dans le monde. L'acier galvanisé est utilisé dans l'automobile, la construction, l'électroménager, les équipements industriels, etc... Le zinc est également utilisé dans les alliages de laiton et de bronze (33 %) pour la mécanique. Il est employé pour la fabrication de produits chimiques (9 %) dont l'application comme oligo-élément dans l'agriculture est la plus connue.

Les concentrations en zinc de la troposphère sont issues essentiellement des émissions liées aux activités industrielles. Les principales sources de particules répertoriées de la troposphère sont : l'industrie de production des métaux non-ferreux, les incinérateurs d'ordures ménagères, la combustion du charbon, du fioul lourd, et dans une moindre mesure le trafic automobile¹⁻⁴. Bien qu'en nette diminution (Figure IV-1) dans les pays industrialisés, les quantités de particules chargées en zinc peuvent atteindre localement des valeurs importantes en zones d'activités industrielles ($10 \mu\text{g}/\text{m}^3$)^{5,6} comparées aux zones rurales ($\sim 0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$)⁷.

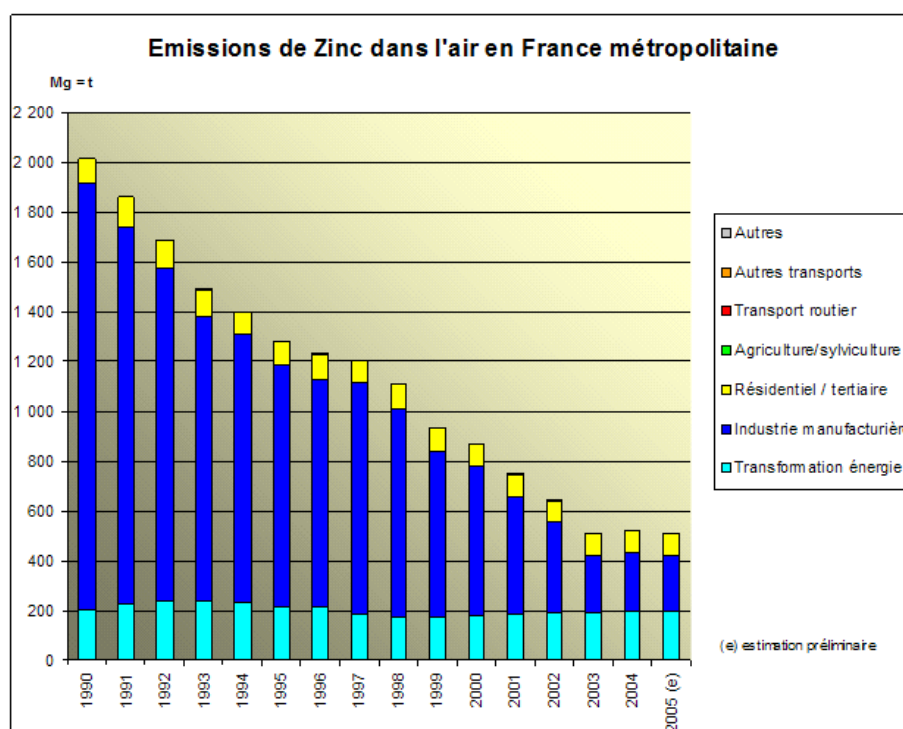


Figure IV-1 : Quantités des émissions annuelles de zinc en France en fonction des usages. (Source : www.citepa.org).

Les mesures réalisées dans l'air ambiant montrent que les particules riches en zinc sont principalement dans les fractions fines ($< 2,5 \mu\text{m}$)⁸⁻¹⁰ voire ultra fines ($< 0,1 \mu\text{m}$)^{3,11} des PM. Les études de spéciation du zinc dans les particules ont permis d'identifier ZnS , ZnSO_4 , $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ZnO comme étant les espèces majoritaires transportées dans la troposphère¹¹⁻¹⁶. Plusieurs études ont montré que plus de 50 % du zinc présent dans les $\text{PM}_{2,5}$ se solubilisait dans l'eau^{17,18}. Il est donc potentiellement biodisponible. L'espèce majeure du zinc dans les émissions industrielles de poussière dans la troposphère est le sulfate de zinc.

Dans la troposphère, les particules de sulfate de zinc sont confrontées à la présence de gaz, d'eau liquide, mais aussi à la matière particulaire dont la calcite est un composé majeur. Dans ce chapitre, l'interaction de particules de sulfate de zinc avec la face $\{10\bar{1}4\}$ d'un cristal de calcite a été étudiée à l'air ambiant, dans des conditions *in-situ*, par microspectrométrie Raman. Cette étude nécessite la connaissance des spectres Raman de toutes les espèces mises en jeu. Une étude bibliographique n'a pas permis une attribution fiable des spectres des différents hydrates de sulfate et hydroxysulfate de zinc connus. Les domaines d'existence (pH, pCO_3^{2-}) des phases hydroxysulfate, de l'hydroxycarbonate ($\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$) et du carbonate de zinc (ZnCO_3) ne sont pas précisés.

Dans une première partie, un bilan des différents hydrates de ZnSO_4 est effectué et les espèces stables dans les conditions atmosphériques sont attribuées à des spectres Raman fiables. Dans une seconde partie, les précipités obtenus par addition de NaOH et de Na_2CO_3 à une solution de ZnSO_4 sont identifiées simultanément par diffraction X et spectrométrie Raman. Les résultats de ces études préliminaires permettent d'aborder les interactions entre particules de ZnSO_4 et la calcite par microspectrométrie d'une façon plus rationnelle.

1. Structures et spectres Raman des hydrates de ZnSO_4

Les phases hydratées du sulfate de zinc décrites dans la littérature sont la goslarite ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), la bianchite ($\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), la boyleite ($\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), la gunningite ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et la zincosite (ZnSO_4 anhydre). Les études antérieures de la décomposition thermique de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans l'air ambiant, réalisées par analyse thermo-gravimétrique et diffraction des rayons X ont permis de mettre en évidence la formation d'autres hydrates et de définir leurs domaines de stabilité thermique. Les propriétés physico-chimiques des hydrates $\text{ZnSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ainsi que leurs domaines de stabilité thermique sont résumés dans le Tableau

IV-1. Les spectres Raman attribués aux différents hydrates de sulfate de zinc sont peu fiables.

Des spectres différents sont souvent publiés pour un même composé¹⁹⁻²¹.

Formule	ZnSO_4 anhydre	$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
nom minéralogique	Zincosite	Gunningite	Boyleite	Bianchite	Goslarite
groupe d'espace	$P_{nma} (D_{2h}^{16})^{22}$	$C_{2/c} (C_{2h}^6)^{23}$	$P_{2_1/n} (C_{2h}^6)^{24}$	$C_{2/c} (C_{2h}^6)^{25}$	$P_{2_12_12_1} (D_2^4)^{22-26}$
stabilité thermique à P = 1 atm	225 - 861°C	110-220 °C	70 – 110°C	40 – 70 °C	0 - 40°C
Log Ks à 25°C ²⁷	-3,54	- 1,24	nd	- 1,95	- 2,07

Tableau IV-1 : Résumé des différentes phases hydratées de ZnSO_4 connues dans la littérature, en fonction du groupe d'espace, de la stabilité thermique et de leurs produits de solubilité. (nd = non déterminé).

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (goslarite), cristallise dans un système orthorhombique avec le groupe d'espace $P2_12_12_1$ et 4 unités par maille. On trouve cette phase dans la nature sous forme d'aiguilles (Figure IV-2). Dans la structure goslarite, le groupement sulfate est un anion isolé de symétrie de site Cs, et le zinc est coordonné à six molécules d'eau. La septième molécule d'eau est de l'eau interstitielle. Les groupements sulfates, formant une colonne, sont liés via des liaisons H aux colonnes d'octaèdres $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.



Figure IV-2 : Image optique de cristaux de goslarite ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)²⁸.

Les différentes étapes de déshydratation de la goslarite sont les suivantes :

- La perte d'une première molécule d'eau entre 30 et 40 °C conduit à la formation de la bianchite (transformation goslarite-bianchite)^{25,26,29,30}.

- La perte de deux molécules d'eau supplémentaires à 70 °C conduit à la formation de la boyleite ($\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)³⁰⁻³².
- La phase $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (la gunningite) se forme à partir de 110 °C^{30,32-34}. La phase monohydratée est stable à température ambiante et ne se réhydrate pas à l'air²²⁻²⁶.
- La phase anhydre du sulfate de zinc ZnSO_4 (la zincosite) se forme au-delà de 225°C²²⁻²⁶.

La gunningite ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) cristallise dans un groupe monoclinique C2/c avec $Z = 4$. Le groupement sulfate a une symétrie de site C_2 . Comme le montre la Figure IV-3, les cristaux de gunningite peuvent cristalliser sous forme d'aiguilles, ou de plaquettes.

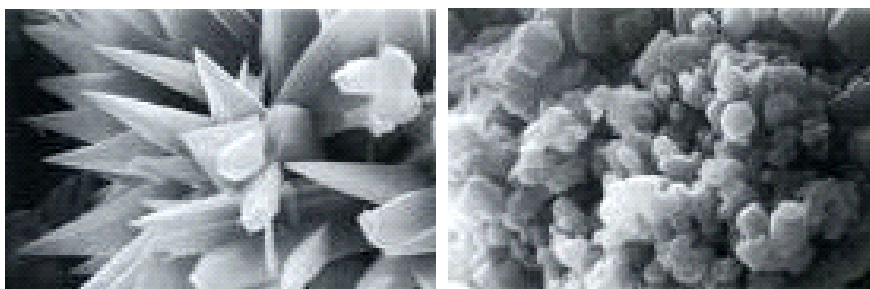


Figure IV-3 : Morphologie des cristaux de gunningite, grossissement $\times 3500$ ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)²⁸.

Les sulfates de zinc sont les espèces du zinc les plus solubles identifiées dans les PM. Par conséquent, l'étude du système $\text{ZnSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ a été entreprise afin de mieux comprendre l'évolution physico chimique de la particule de ZnSO_4 lors des cycles d'hydratation et de déshydratation opérant dans l'atmosphère.

À titre de vérification de la nature des phases, une étude de la déshydratation thermique de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a été entreprise par diffraction des rayons X et spectrométrie Raman pour une attribution fiable des spectres Raman. Le spectre Raman de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, dont la phase a été confirmée par DRX, a été enregistré dans des conditions non-destructrices avec une puissance d'irradiation laser de 0,1 mW. Le spectre Raman est en parfait accord avec les résultats obtenus dans des travaux antérieurs²¹. Le traitement thermique des cristaux jusqu'à 110°C avec un programme de montée en température de 9°C par minute est en accord avec les études par thermogravimétrie²²⁻²⁶ du Tableau IV-1, et met en évidence la phase $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (gunningite). Le spectre Raman est alors enregistré et correspond en tous points au spectre publié pour cette phase²⁰.

L'étude par imagerie Raman de la déshydratation d'une goutte de solution aqueuse concentrée de ZnSO_4 a été entreprise à température ambiante sous air sec. Une goutte de solution concentrée de ZnSO_4 est abandonnée à air sec (HR $\sim 40\%$) et température ambiante sur une lame de verre jusqu'à évaporation complète de l'eau. Des images Raman ($6 \times 7 \mu\text{m}^2$)

ont été enregistrées sur une même zone au cours de l'évaporation, dans les conditions expérimentales habituelles à raison de 42 spectres par image. Quatre images Raman, soit 168 spectres, ont été analysées par traitement multivarié (MCR). Nous avons extrait 2 spectres Raman (Figure IV-4) et construit la distribution moléculaire des zones analysées (Figure IV-5). Les spectres extraits sont attribués sans ambiguïté à la goslarite ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) et la gunningite ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Aucun hydrate intermédiaire n'a pu être mis en évidence.

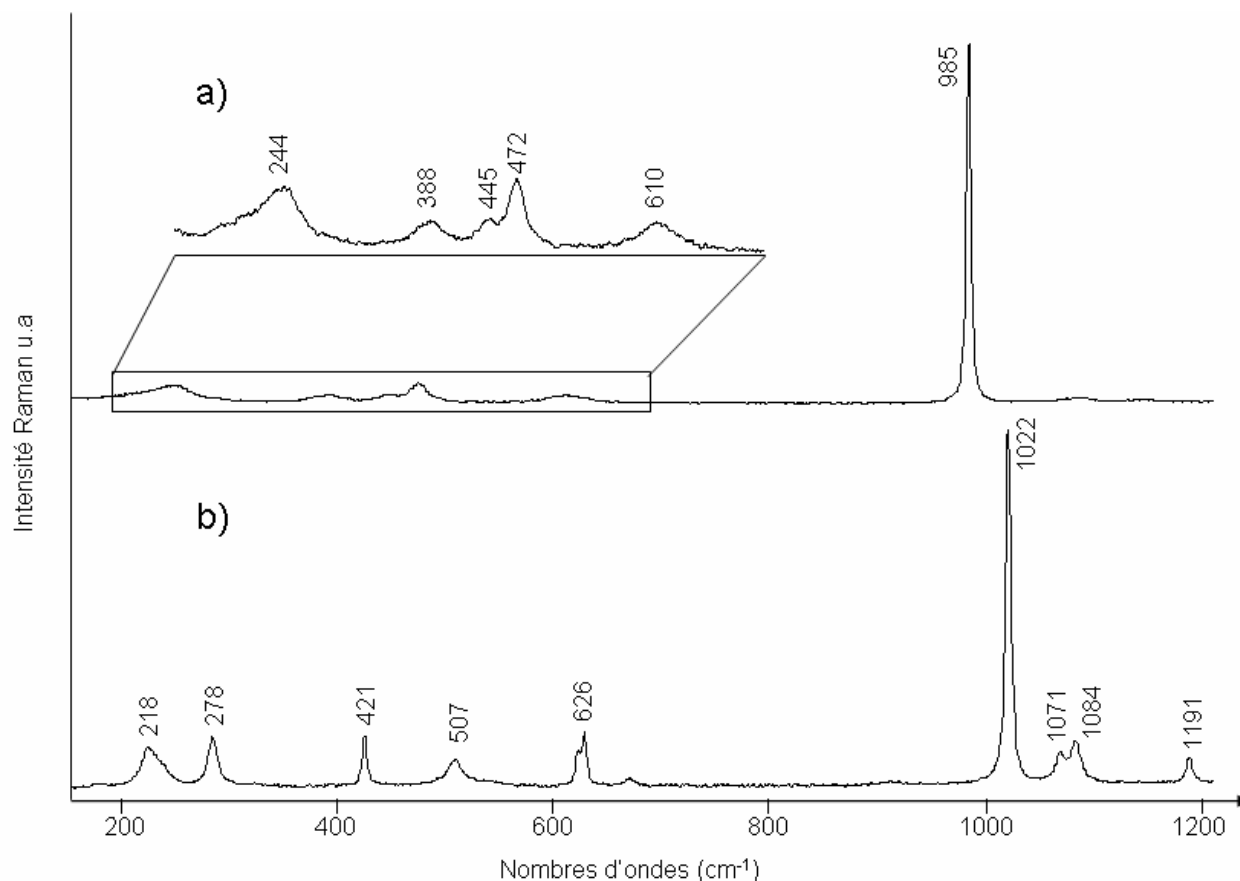


Figure IV-4 : Spectres Raman résolus ($\text{RRSSQ} < 4\%$) par la procédure MCR pendant la déshydratation de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à l'air sec; a) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; b) $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Après évaporation de l'eau de la goutte, une couche de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ est observée sur le support (Figure IV-5.a). Progressivement, le dépôt de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se transforme en $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Figure IV-5.b-c) qui reste stable dans les conditions expérimentales.

Les observations réalisées en MEBE montrent les modifications de la morphologie des cristaux. Après évaporation de l'eau, un dépôt correspondant à la goslarite est observé (Figure IV-6.a). Après déshydratation, les images en électrons secondaires révèlent la présence de crevasses en surface (Figure IV-6.b).

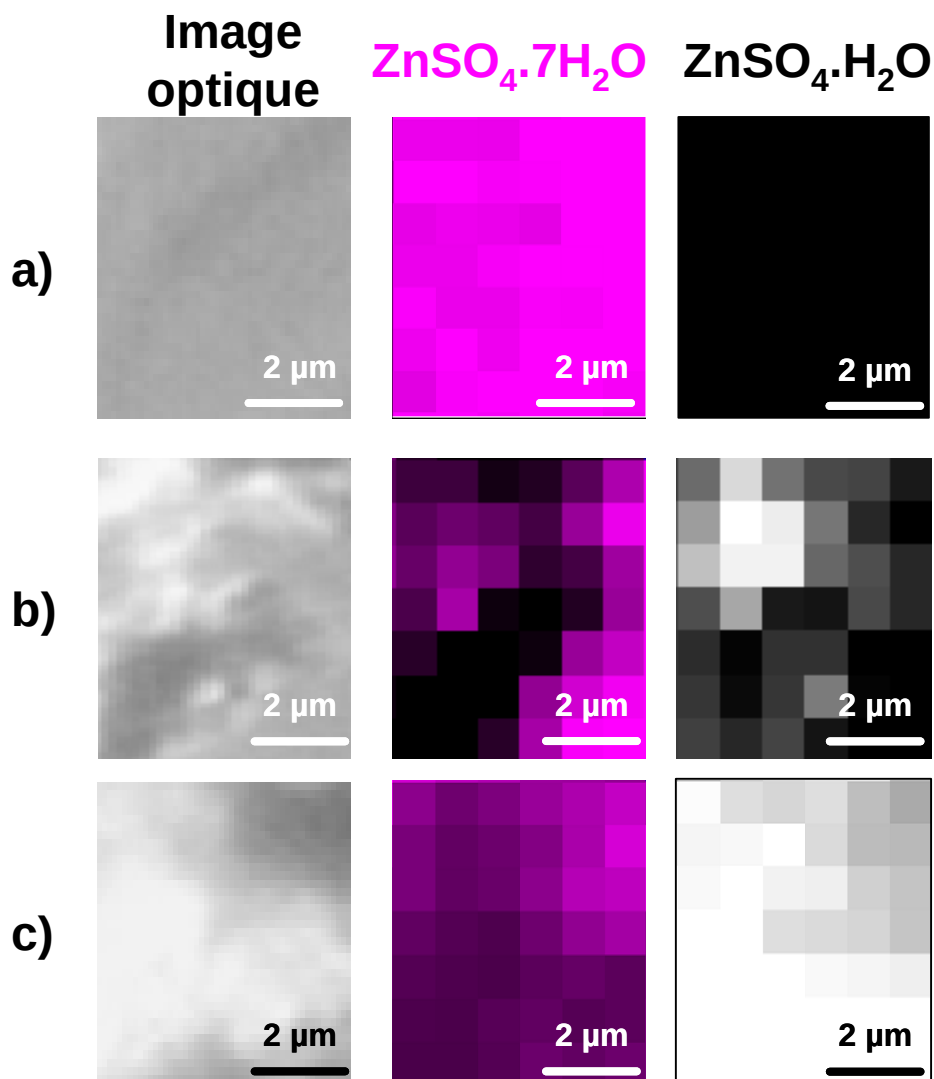


Figure IV-5 : Images Raman de la déshydratation de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à l'air sec ($\text{HR} \sim 40\%$) et température ambiante ; a) immédiatement après évaporation de l'eau de la goutte ; b) 5 heures après évaporation de l'eau ; c) 7 heures après évaporation de la goutte. Les couleurs utilisées sont représentatives d'une espèce : le $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (violet), $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (blanc). Le noir traduit l'absence d'une espèce.

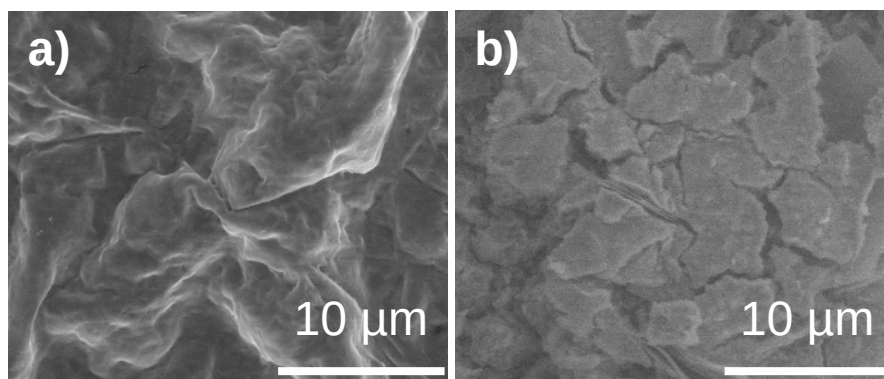


Figure IV-6 : Images en électrons secondaires : a) couche de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (goslarite) après évaporation de la goutte de solution ; b) couche composée de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ après déshydratation.

Le diagramme de stabilité du système $\text{ZnSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ (Figure IV-7), à pression atmosphérique et température ambiante ($T = 20^\circ\text{C}$) montre que la goslarite ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) se déshydrate directement en phase gunningite pour des humidités relatives inférieures à 50 %. L'évolution observée par imagerie Raman et MEBE n'est pas modifiée lors des cycles d'hydratation et de déshydratation successifs.

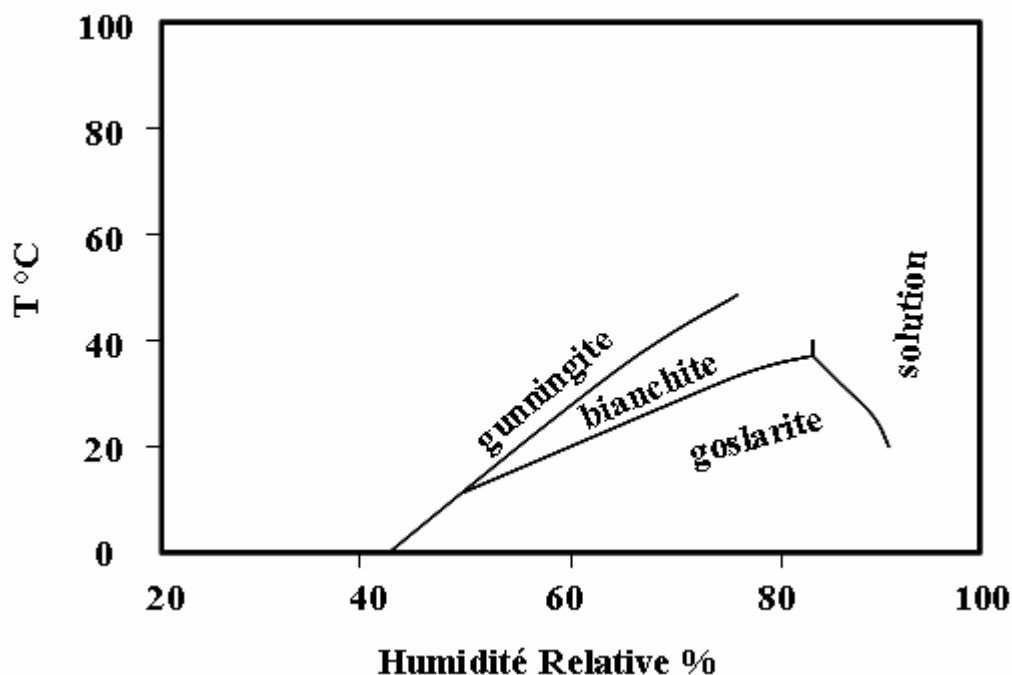


Figure IV-7 : Diagramme de stabilité de phases du système $\text{ZnSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ en fonction de la température et de l'humidité relative (d'après Chou et Seal, 2005)²⁵.

2. Le système $\text{ZnSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--pH}$

La calcite au contact de l'eau engendre des ions qui sont explicités dans le chapitre II. Parmi ces espèces ioniques, OH^- et CO_3^{2-} sont susceptibles de réagir directement avec l'ion Zn^{2+} . Les effets de ces deux paramètres chimiques ont été évalués séparément par des additions successives de NaOH (0,61 M) et de Na_2CO_3 (0,98 M) à une solution de ZnSO_4 . Le but affiché de ces travaux est d'identifier les précipités de sels mixtes et de leur attribuer un spectre Raman fiable.

La simulation des quantités de précipités en fonction de l'addition de NaOH et Na_2CO_3 a été effectuée par le logiciel JCHESS. Ce logiciel tient compte des équilibres chimiques de la spéciation de Zn en solution et également des solides suivants : $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,

Zn(OH)₂, Zn₄(OH)₆SO₄, Zn₃O(SO₄)₂, ZnCO₃, Zn₅(OH)₆(CO₃)₂ et ZnO (cf liste complète annexe III-2). Le résultat de ces simulations est représenté sur la Figure IV-8.

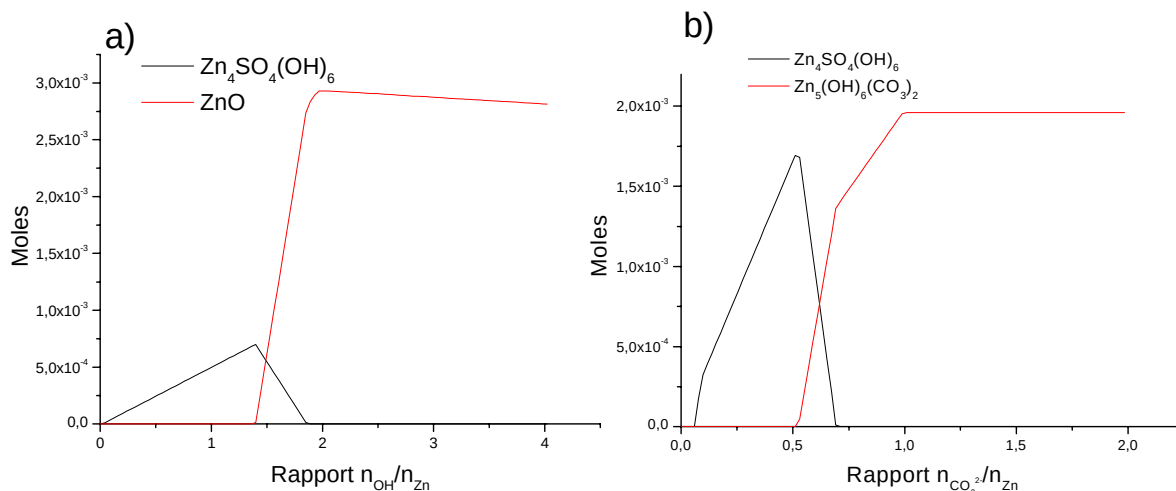


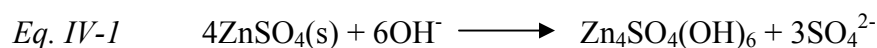
Figure IV-8 : Prédiction des quantités de précipités lors de l'addition de a) NaOH à une solution de ZnSO₄ ; b) Na₂CO₃ à une solution de ZnSO₄.

Expérimentalement, des additions successives de solution de NaOH (0,61 mol/L) à 20 mL d'une solution de ZnSO₄ (0,15 mol/L) conduit à la formation d'un précipité blanc insoluble dès les premières additions. Le protocole expérimental présenté dans le chapitre III.2 a été reconduit. Les précipités sont collectés par filtration pour 5 additions successives correspondant aux rapports $n_{\text{OH}^-}/n_{\text{Zn}} = 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2$ et 4. Après lavage à l'eau et séchage à l'air, les précipités ont été caractérisés par DRX. L'analyse des diffractogrammes, par comparaison à ceux des composés de références, montre que pour les rapports 0,5 et 1 les précipités sont composés de Zn₄SO₄(OH)₆ (fiche JCPDS n°39-0688). Pour le rapport 1,5 un mélange de Zn₄SO₄(OH)₆ et de ZnO (fiche JCPDS n°36-1451) est observé. Seule la phase ZnO est identifiée pour un rapport supérieur à 2,0. Les précipitations s'effectuent selon les réactions :



L'oxyde de zinc est obtenu par déshydratation de Zn(OH)₂. Il est à noter que Zn₄SO₄(OH)₆ est un composé insoluble pK_s = 13,9³⁵.

L'expérience précédente a été reconduite de manière identique pour des ajouts de Na_2CO_3 (0,98 M) à une solution de ZnSO_4 (0,49 M). Les précipités ont été caractérisés par DRX pour des rapports molaires compris entre 0,25 et 2. L'analyse des diffractogrammes, par comparaison à ceux des composés de références, montre que pour les rapports 0,25 et 0,5 les précipités sont composés de $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$. Pour les rapports 0,75 et 1,0 des mélanges de $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ et de $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ (fiche JCPDS : n°19-1458) sont observés. Seule la phase $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ est identifiée pour le rapport 2,0. La présence de ZnCO_3 n'est pas couverte par le domaine des pH et pCO_3^{2-} expérimentaux.



Il est à noter que $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ est insoluble : $\text{pKs} = 14,4$ ³⁶.

Les précipités obtenus pour chaque addition de NaOH et Na_2CO_3 ont été analysés par microspectrométrie Raman automatisée sur une surface de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. Le traitement de l'ensemble des spectres, soit 4000 spectres, a permis d'extraire 3 spectres attribués aux espèces ZnO , $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$, et $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ (Figure IV-9.a-c). Le spectre du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été ajouté sur la Figure IV-9.d.

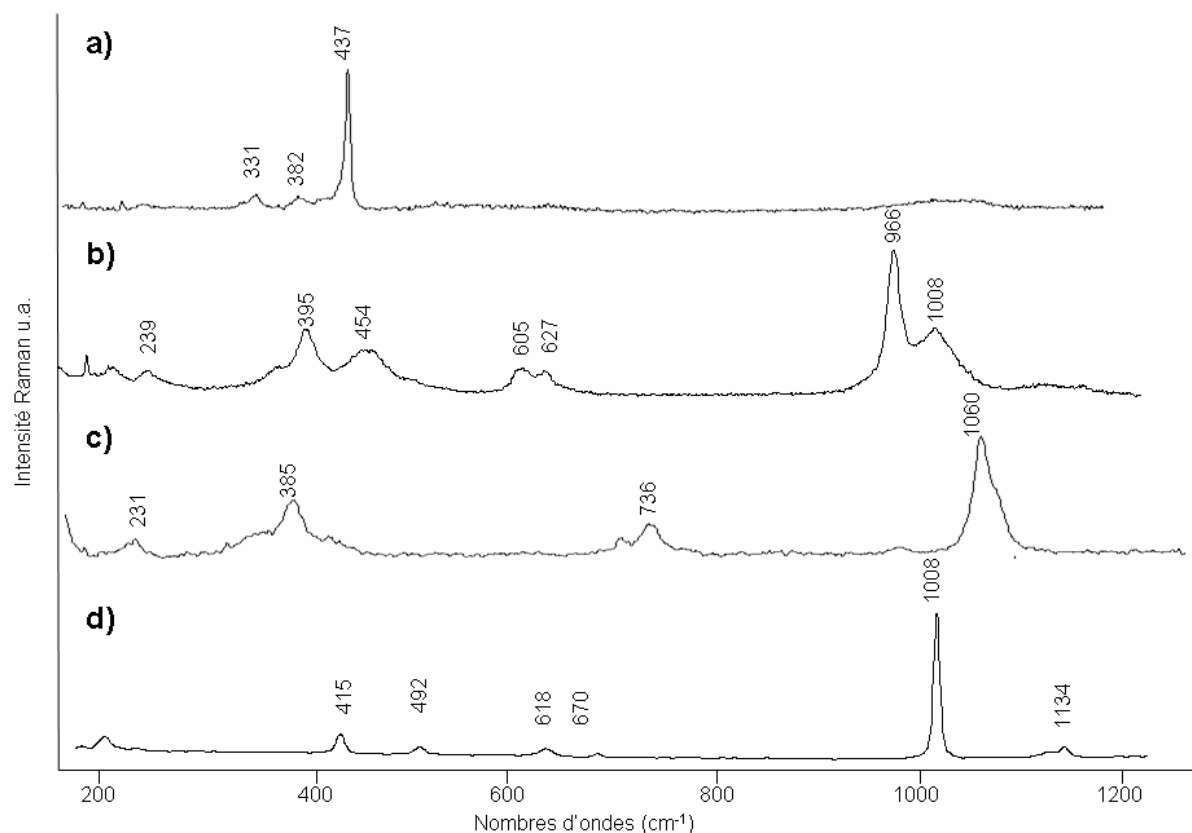


Figure IV-9 : Spectres Raman extraits par analyse multivariée des précipités issus de la réaction d'addition de NaOH et de Na_2CO_3 dans une solution de ZnSO_4 (RRSSQ=4 %). a) ZnO ; b) $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$; c) $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$; d) Spectre Raman de référence de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Pour $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$, le mode Raman intense à 966 cm^{-1} est attribué au mode ν_1 du groupement SO_4^{2-} ³⁷. Pour $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ le mode Raman intense à 1060 cm^{-1} est caractéristique du groupement carbonate. Il est à noter la différence de section efficace en diffusion Raman de $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ et de $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$, ceci se traduit sur les spectres par une intensité des bandes Raman très inférieure pour $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ par rapport à $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$.

3. Interaction de la face $\{10\bar{1}4\}$ de la calcite (CaCO_3) avec des microcristaux de $\text{ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$

L'interaction de microcristaux de $\text{ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ avec la face $\{10\bar{1}4\}$ d'un cristal de calcite est un modèle chimique de l'interaction à long terme d'une particule de pollution ($\text{ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$) avec une poussière minérale de l'atmosphère (calcite). Dans la troposphère, l'interaction avec l'eau est incontournable. Deux cas limites peuvent se présenter : d'une part l'agglomérat de particules ZnSO_4 -calcite est formé avant l'exposition à l'humidité, d'autre part l'agglomérat se forme après exposition de la particule de calcite à l'humidité.

Des particules de $\text{ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ sont déposées sur la face $\{10\bar{1}4\}$ de la calcite dans une atmosphère d'humidité relative comprise entre 40 et 80 %. La condensation d'une quantité d'eau pure équivalente à une goutte sur l'agglomérat $\text{ZnSO}_4\text{--CaCO}_3$ provoque la solubilisation immédiate de ZnSO_4 . L'évolution de la surface est analysée *in-situ* dans la goutte de solution par microspectrométrie Raman en utilisant un objectif à immersion sur une surface de $6 \times 7\text{ }\mu\text{m}^2$. Les spectres Raman sont enregistrés à différents temps de contact (entre 20 min et 24h). Après 24 heures, dans une atmosphère de HR à 40 %; l'eau de la goutte s'est évaporée et l'on enregistre alors les spectres sur la même surface ($6 \times 7\text{ }\mu\text{m}^2$) en fonction du temps.

L'analyse multivariée (MCR) sur la totalité des spectres enregistrés (336 spectres) permet d'extraire 5 spectres Raman avec un très bon accord entre les valeurs calculées et expérimentales ($\text{RRSSQ} < 4\%$). La comparaison des spectres extraits avec les spectres de référence montre sans ambiguïté la présence de calcite, $\text{ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4.\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$, et $\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$ au cours de l'évolution de l'agglomérat en présence d'eau pure (Figure IV-10).

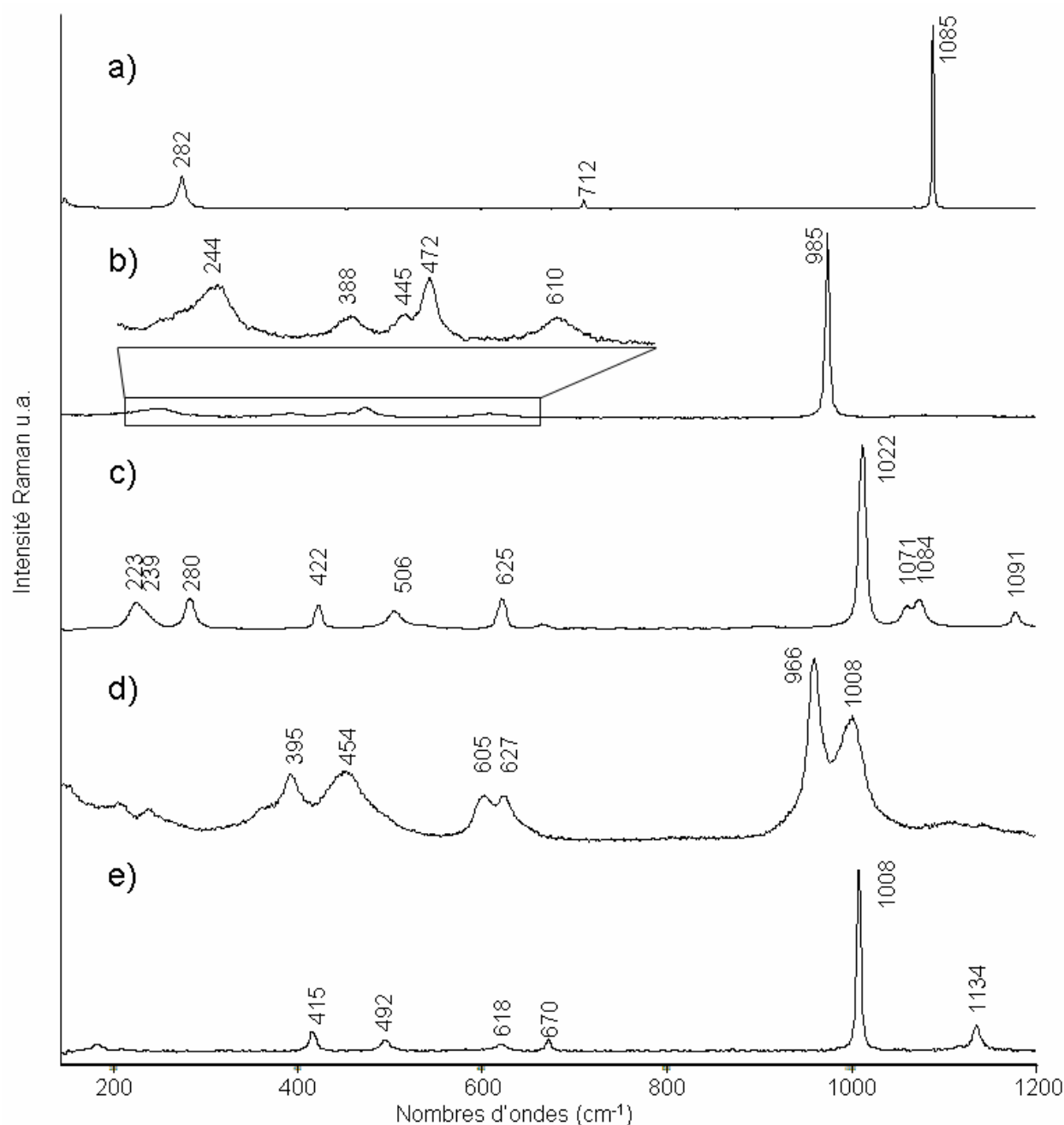


Figure IV-10 : Spectres Raman extraits par la procédure de traitement multivariée (MCR); a) CaCO_3 ; b) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; c) $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; d) $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$; e) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

À priori, il est surprenant que le $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ ne soit pas détecté. Un très bon accord est obtenu entre les spectres extraits et les spectres de références de la Figure IV-4 et Figure IV-9 ainsi que des spectres de calcite (cf chapitre II) et de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Figure IV-9) des bibliothèques de spectres Raman. Les images Raman les plus caractéristiques de l'évolution du système sont présentées sur la Figure IV-11 et permettent une description moléculaire de l'évolution de la spéciation du zinc au cours du temps.

La mise en contact des particules de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ avec la face $\{10\bar{1}4\}$ de la calcite ne conduit à aucune transformation chimique dans une humidité relative comprise entre 40 et 80% (Figure IV-11-a). La condensation d'eau pure, même en faible quantité, provoque la dissolution de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et entraîne la précipitation de surface de $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ laquelle augmente au cours du temps jusqu'à l'évaporation totale de l'eau (Figure IV-11.b-c). Les images Raman du dépôt sec montrent que le $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ résiduel se dépose sur la surface avec apparition du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La poursuite de la déshydratation entraîne la conversion du $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Figure IV-11.d-e).

Les changements morphologiques sont mis en évidence par MEBE (Figure IV-12). La morphologie cristalline de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ne change pas après une exposition à une atmosphère d'humidité relative comprise entre 40 et 80 % et malgré le vide partiel imposé par la technologie du microscope MEB environnemental. Après 20 minutes de contact avec une goutte d'eau pure, le cristal est extrait de la goutte et son image MEBE en électrons secondaires met en évidence des palets hexagonaux attribués à $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$. Après un temps de contact plus long, le dépôt de $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ recouvre toute la surface analysée. Après 24 heures, la goutte d'eau s'est évaporée et l'image MEBE du dépôt permet de distinguer les formes hexagonales de $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$, et des aiguilles de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^{38,39}.

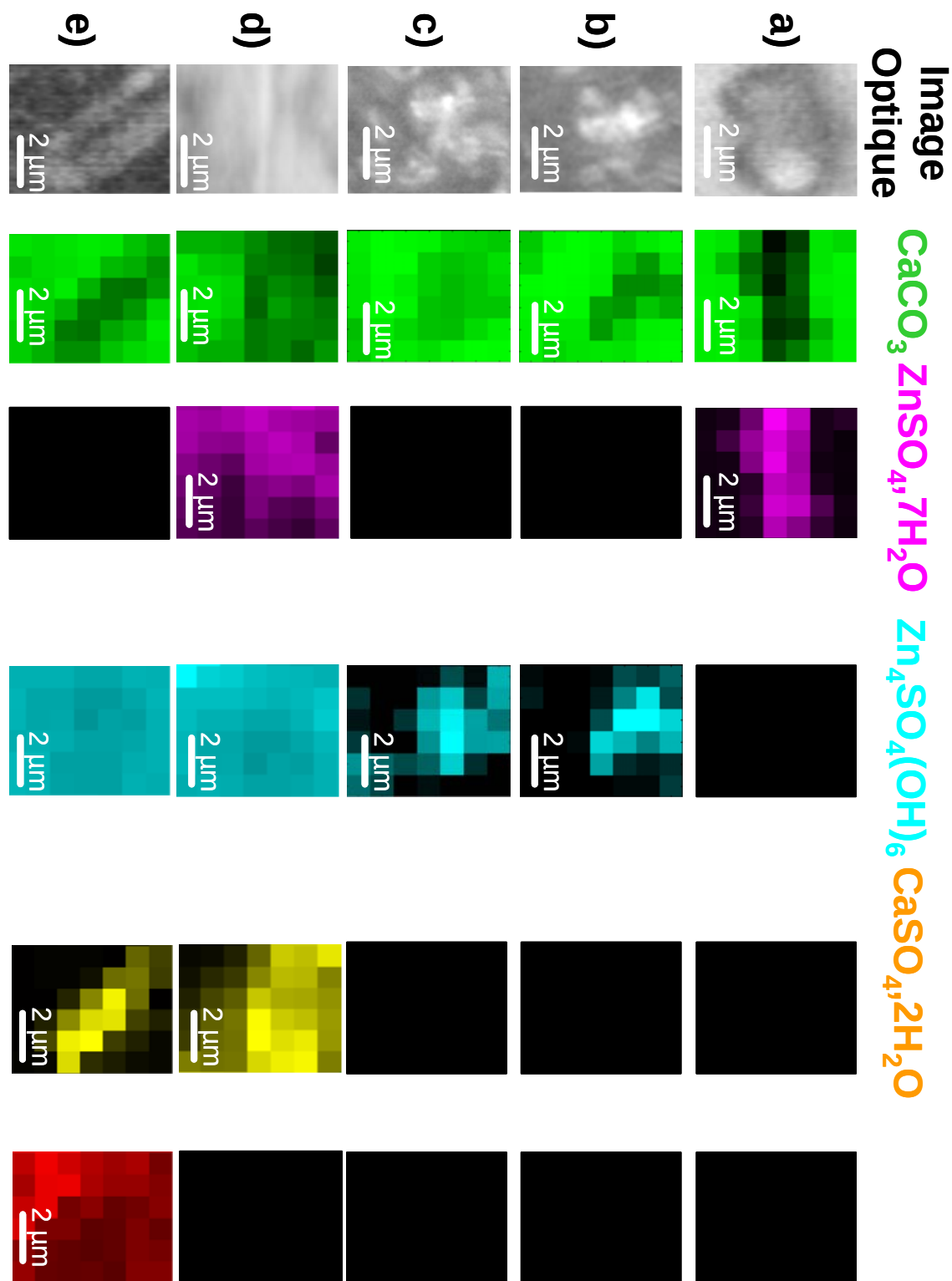


Figure IV-11 : Images optiques et images Raman ($6 \times 7 \mu\text{m}$) de l'évolution de la surface de calcite au contact de microparticules de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. a) $\text{HR} < 80 \%$; b) 20 min après condensation d'eau pure; c) 1H après condensation d'eau pure; d) après évaporation complète de la goutte d'eau (e) 5H après évaporation complète de l'eau. Chaque couleur représente une espèce CaCO_3 (vert), $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (bleu ciel), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (jaune), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (violet) et $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (rouge). Le noir traduit l'absence d'une espèce.

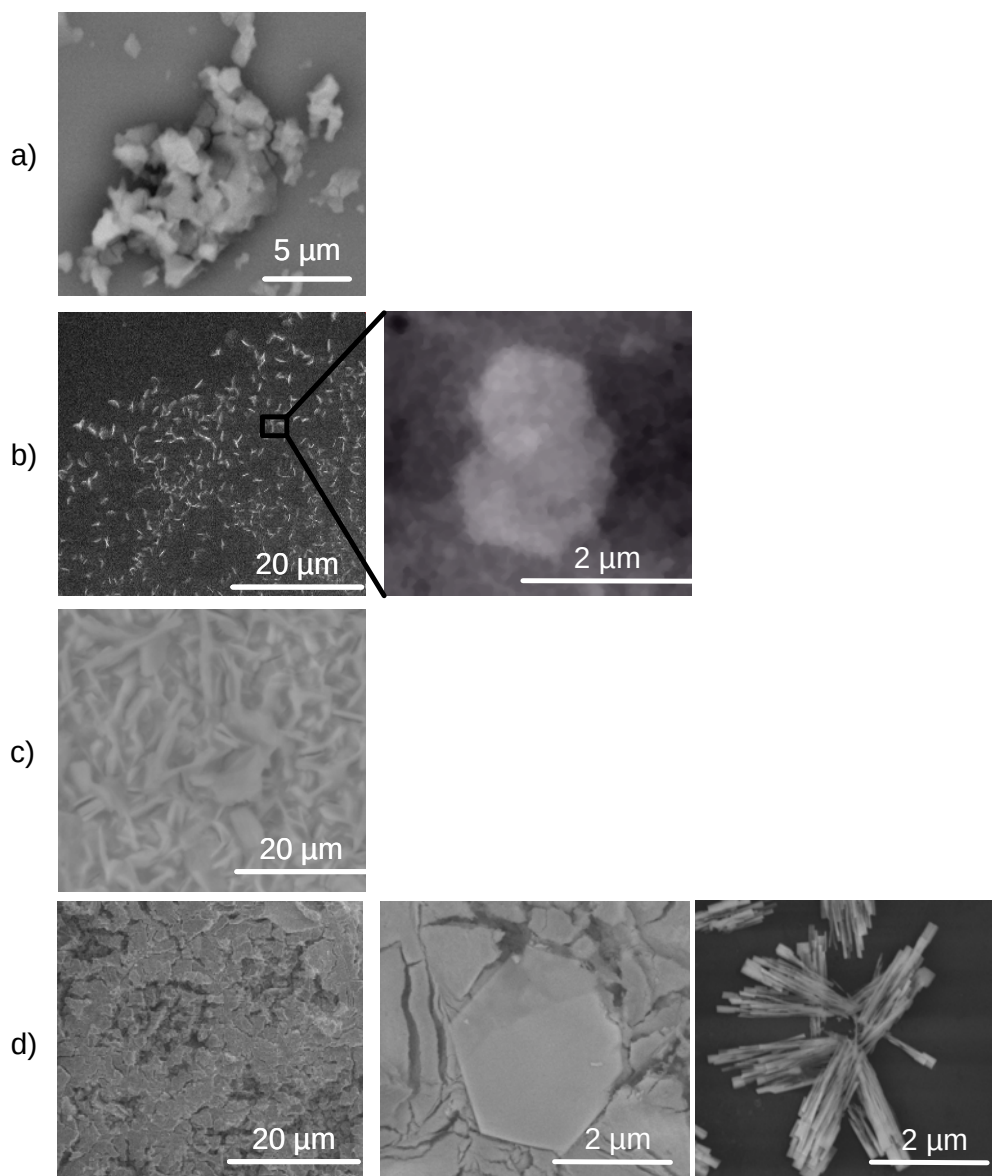


Figure IV-12 : Morphologie des microcristaux par MEBE a) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ déposés sur la face $\{10\bar{1}4\}$ de la calcite ; b) Extraits de la goutte 20 minutes après condensation H_2O ; c) Extraits de la goutte 4h après condensation H_2O ; d) 24 h après évaporation de la goutte H_2O .

L'addition d'une goutte d'eau pré-équilibrée en présence de l'agglomérat $\text{ZnSO}_4\text{--CaCO}_3$ provoque la solubilisation de ZnSO_4 . L'évolution de la surface est analysée *in-situ* d'une manière identique à la précédente, en utilisant un objectif à immersion. Les spectres Raman sont enregistrés à différents temps de contact (entre 5 min et 24h). Après 24 heures, dans une l'atmosphère ambiante ($\text{HR} \sim 40\%$), l'eau de la goutte s'est évaporée et on enregistre alors les spectres sur la même surface en fonction du temps.

L'analyse multivariée (MCR) sur la totalité des spectres enregistrés (400 spectres) permet d'extraire 6 spectres Raman avec un très bon accord entre les valeurs calculées et

expérimentales ($\text{RRSSQ} < 4 \%$). La comparaison des spectres extraits avec les spectres de référence révèle la présence de calcite, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ et $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ au cours de l'évolution de l'agglomérat en présence d'eau pré-équilibrée. Un très bon accord est obtenu entre les spectres extraits et les spectres de références de la Figure IV-4 et Figure IV-9. Les images Raman les plus caractéristiques de l'évolution du système sont présentées sur la Figure IV-13. L'addition d'une goutte d'eau pré-équilibrée provoque la dissolution de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ qui entraîne rapidement la précipitation de surface de $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ laquelle augmente au cours du temps (Figure IV-13.b). Les images Raman du dépôt sec montrent que le $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et le $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se déposent sur la surface avec apparition de cristaux de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Figure IV-13.d). Contrairement au cas précédent, de l'hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$) est observée en surface.

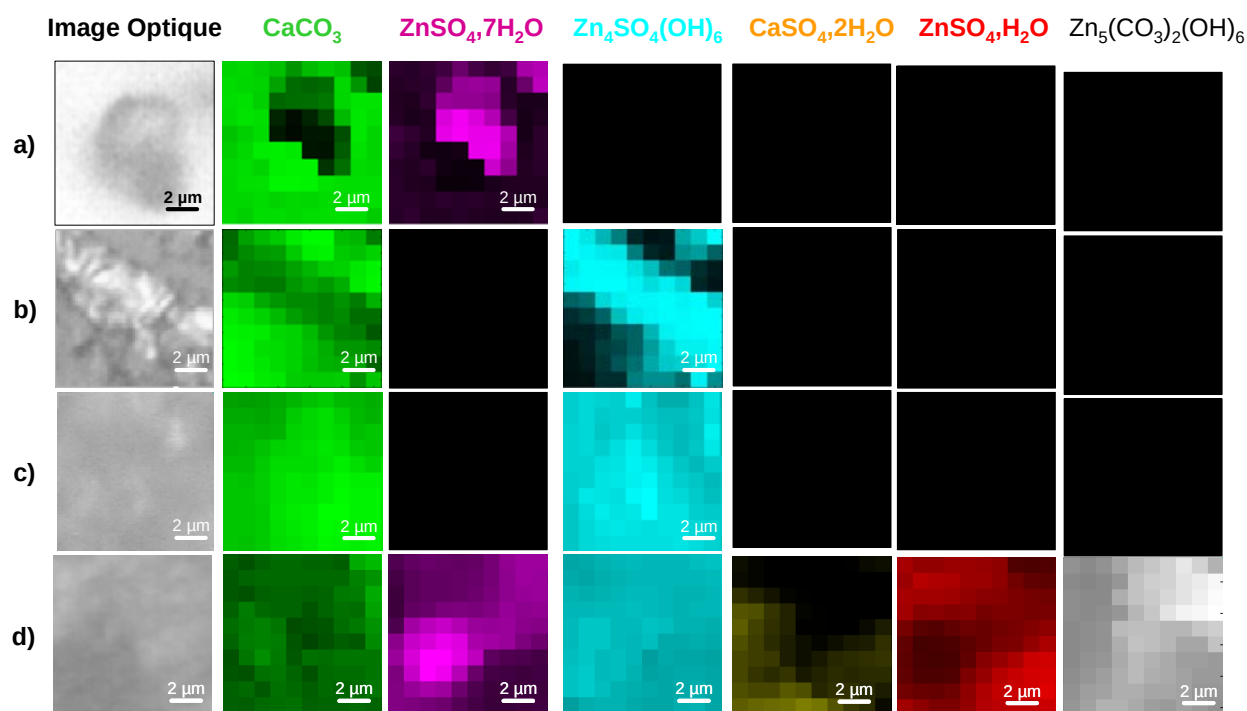


Figure IV-13 : Images optiques et images Raman ($10 \times 10 \mu\text{m}$) de l'évolution de la surface de calcite au contact de micro particules de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. a) $\text{HR} < 80 \%$; b) 5 min après addition d'une goutte H_2O pré-équilibrée ; c) 10 min après addition d'une goutte H_2O pré-équilibrée ; d) Après évaporation de H_2O . Chaque couleur représente une espèce CaCO_3 (vert), $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (bleu ciel), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (jaune), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (violet), $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (rouge), $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ (blanc). Le noir traduit l'absence d'un composé.

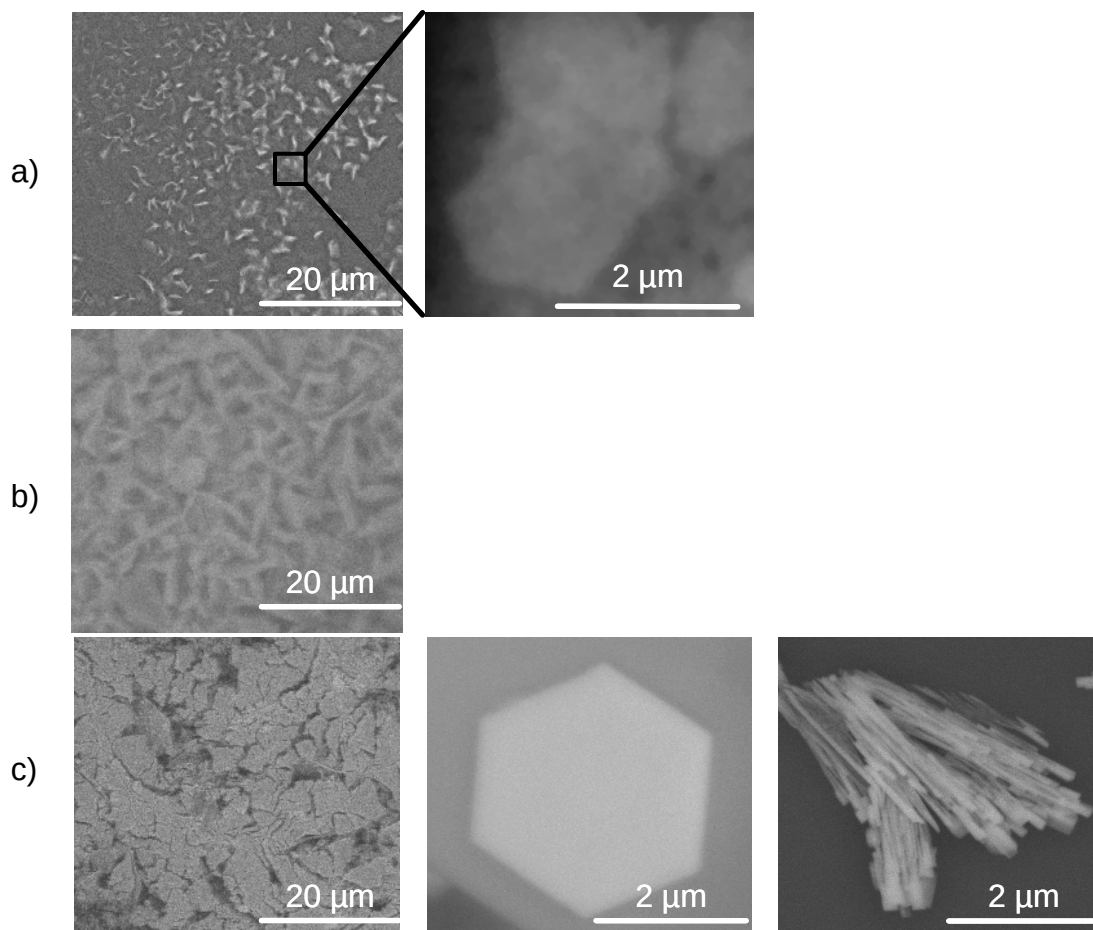


Figure IV-14 : Morphologie des microcristaux par MEBE a) Extrait de la goutte pré-équilibrée 5 minutes après addition H_2O pré-équilibrée ; b) Extrait de la goutte 10 min après addition H_2O pré-équilibrée ; c) 24 h après évaporation de la goutte H_2O .

Les morphologies des microcristaux observées après addition d'une goutte d'eau pré-équilibrée (Figure IV-14) apparaissent très semblables à celles obtenues après condensation d'une goutte d'eau pure (Figure IV-12). Le $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ mis en évidence par microspectrométrie Raman n'a pu être observé par sa morphologie. Il est à noter que les sels mixtes stabilisés dans des minéraux n'ont pu être mis en évidence comme par exemple : la minrecordite (CaZnCO_3), et bryanyoungite $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{CO}_3, \text{SO}_4)$. De même, la présence de smithsonite (ZnCO_3) n'a pas été observée quelles qu'aient été les conditions expérimentales.

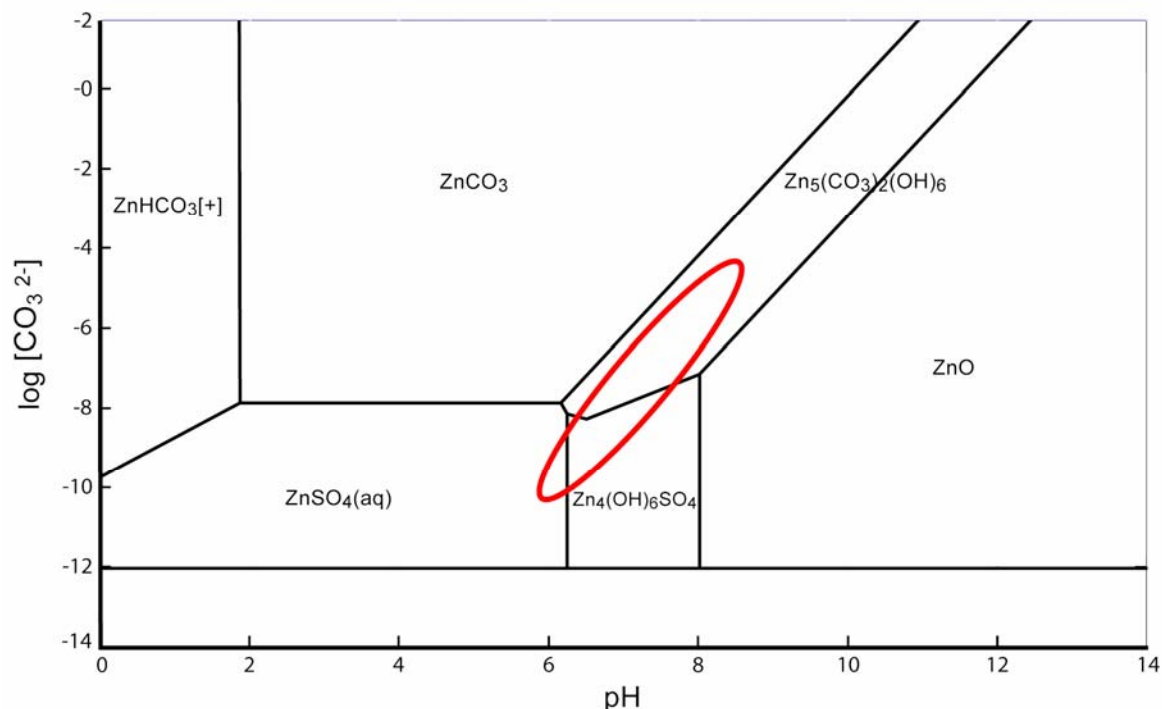
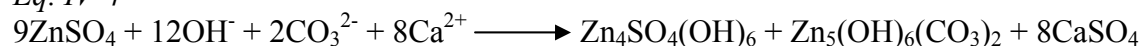


Figure IV-15 : Diagramme $\log[\text{CO}_3^{2-}] = f(\text{pH})$ de la spéciation du zinc. La zone délimitée en rouge représente le domaine d'étude couvert par la dissolution de la calcite.

Le bilan réactionnel correspond à l'équation suivante :

Eq. IV-4



Le diagramme $\log[\text{CO}_3^{2-}] = f(\text{pH})$ des phases solides du zinc a été calculé par l'intermédiaire du logiciel JCHESS, à partir des constantes d'équilibres de toutes les espèces de zinc susceptibles d'exister en solution, dans les précipités et en présence d'une pression partielle de CO₂ équivalente à l'atmosphère (cf. annexes III.2). La comparaison des zones d'existence des phases $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$, ZnCO_3 avec les domaines de pH et de $\log[\text{CO}_3^{2-}]$ de la calcite en cours de dissolution (ellipse rouge, Figure IV-15) montre que les conditions de précipitation de phases ZnCO_3 et ZnO ne correspondent pas au pH et pCO_3^{2-} imposés par la dissolution de la calcite. Il est possible aussi d'expliquer la précipitation de l'hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$) dans le cas d'une addition d'eau pré-équilibrée. En effet, dans les premiers temps de l'addition, le pH $\sim 8,2$ et $\text{pCO}_3^{2-} \sim -4$ correspondent au domaine d'existence de $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$. La consommation des ions OH⁻ et CO₃²⁻ par la réaction Eq. IV-4, entraîne une diminution du pH et de pCO_3^{2-} vers le domaine d'existence de la phase

$\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$. L'ajout d'une goutte d'eau pure ne favorise pas les conditions de précipitation de $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$.

Cette interprétation implique la présence à la surface de la calcite d'une couche inhibant la dissolution de celle-ci. L'influence du cation Zn^{2+} sur la vitesse de dissolution a été démontrée dans un travail antérieur⁴⁰. D'après celui-ci, il est démontré que l'addition d'une faible concentration de Zn^{2+} diminue de plus de 90 % la capacité de dissolution de la calcite. De nombreux travaux ont été publiés pour connaître la spéciation de surface du zinc à l'interface calcite-eau. Zachara et al.⁴¹ en étudiant l'adsorption du Zn^{2+} sur la calcite suggère qu'elle s'opère par échange avec Ca^{2+} dans une couche à la surface de la calcite. Cheng et al.⁴² en étudiant l'interaction de Zn^{2+} avec la surface de la calcite concluent, à partir de résultats SEXAFS (Surface Extended X-ray Absorption Fine Structure) et XSW (X ray Standing Waves), que l'ion Zn^{2+} se substitue à Ca^{2+} dans la couche de surface. Une autre étude conclue que l'adsorption du zinc sur la calcite peut être décrite par un modèle de Langmuir et qu'il se produit la précipitation de surface de $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ ⁴³. Plus récemment, la présence de ZnCO_3 a été confirmée⁴⁴. Il faut insister sur le fait que ces études utilisent généralement des solutions diluées de Zn^{2+} qui ne favorisent pas les phases précipitées telles que $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$, et $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$. Toutes ces études procurent une information importante concernant la capture des ions Zn^{2+} par la calcite. Mais aucune, jusqu'en 2005, ne permettait de clarifier le mécanisme d'interaction au niveau microscopique. Le résultat des investigations par AFM *in-situ* révèlent que l'adsorption de zinc modifie fortement la morphologie des reliefs engendrés par la dissolution⁴⁵. Des travaux d'EXAFS de l'adsorption à long terme de Zn^{2+} en surface de la calcite, indiquent que l'ion Zn^{2+} s'adsorbe en tant que complexe à sphère interne et qu'il n'y a aucune preuve de la formation de solution solide entre ZnCO_3 et CaCO_3 dans les conditions opératoires décrites⁴⁶. L'adsorption à long terme n'accroît pas la stabilité de la phase adsorbée. La redissolution de l'ion Zn^{2+} s'opère si les conditions chimiques sont perturbées. Dans notre cas, la proportion de Zn^{2+} adsorbé n'est pas observée par les techniques utilisées mais n'en est pas moins évidente. Elle concerne néanmoins une proportion de Zn^{2+} très faible par rapport à la quantité apportée par les microparticules.

4. Conclusions

À partir des résultats d'imagerie Raman et de morphologie par MEBE, il a été possible de décrire la chimie et la morphologie des agrégats de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et de CaCO_3 au niveau des particules individuelles. Ce travail a nécessité, au préalable, une attribution fiable des spectres Raman des hydrates de sulfate de zinc ainsi que des sels mixtes à l'aide des diffractogrammes de rayons X. La modélisation de la spéciation du zinc en solution dans nos conditions expérimentales a permis de préciser les domaines d'existence des phases précipitées.

Dans nos expériences, nous avons modélisé en laboratoire la rencontre de particules de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ avec une particule de calcite dans des conditions de chimie atmosphérique. Les séquences d'hydratation et de déshydratation des systèmes sont sensées reproduire une situation de chimie atmosphérique hétérogène et ont été systématiquement exploitées. Nos résultats sont complémentaires des nombreuses études concernant la capture par la calcite des ions Zn^{2+} des solutions aqueuses diluées. Ces études ont été motivées par l'omniprésence de la calcite dans l'environnement et de son rôle dans la rétention des métaux traces. Elles utilisent systématiquement des solutions de concentrations inférieures au seuil de solubilité des précipités de carbonate et d'hydroxycarbonate de zinc. Notre motivation, qui concerne la chimie hétérogène atmosphérique, nous a imposé des conditions expérimentales qui impliquent des solutions locales de Zn^{2+} systématiquement sursaturées.

L'aggrégation de microcristaux de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et de CaCO_3 ne conduit à aucune modification morphologique ou chimique en présence de CO_2 atmosphérique et d'une humidité relative comprise entre 40 et 80 %. La condensation d'une fine pellicule d'eau sur l'agrégat induit la dissolution des cristaux de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et la cristallisation de $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ en surface de la calcite. La déshydratation du système provoque le dépôt de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La présence de $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ a été observée mais reste une espèce mineure de la spéciation du zinc. La modélisation de la spéciation de Zn^{2+} , à partir des équilibres thermodynamiques connus et de la cinétique de dissolution de la calcite permet d'interpréter de façon précise les différentes espèces observées à l'échelle des particules individuelles.

Références bibliographiques

- (1) He, P.-J.; Cao, Q.-K.; Shao, L.-M.; Lee, D.-J. Aging of air pollution control residues from municipal solid waste incinerator: role of water content on metal carbonation. *Science of the Total Environment* **2006**, 359, 26-37.
- (2) Al-Khashman, O. A. Study of chemical composition in wet atmospheric precipitation in Eshidiya area, Jordan. *Atmospheric Environment* **2005**, 39, 6175-6183.
- (3) Lin, C.-C.; Chen, S.-J.; Huang, K.-L.; Hwang, W.-I.; Chang-Chien, G.-P. et al. Characteristics of Metals in Nano/Ultrafine/Fine/Coarse Particles Collected Beside a Heavily Trafficked Road. *Environmental Science and Technology* **2005**, 39, 8113-8122.
- (4) Pacyna JM in Nriagu; Davidson, J. O. *Toxics metals in the Atmosphere*; C.I. ed.; Wiley, New York.
- (5) Al-Momani, I. F. Trace elements in atmospheric precipitation at Northern Jordan measured by ICP-MS: acidity and possible sources. *Atmospheric Environment* **2003**, 37, 4507-4515.
- (6) Mansfeldt, T.; Dohrmann, R. Chemical and Mineralogical Characterization of Blast-Furnace Sludge from an Abandoned Landfill. *Environmental Science and Technology* **2004**, 38, 5977-5984.
- (7) Rapport de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), 2000.
- (8) Moreno, T.; Querol, X.; Alastuey, A.; Viana, M.; Salvador, P. et al. Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: Illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail. *Atmospheric Environment* **2006**, 40, 6791-6803.
- (9) Salma, I.; Maenhaut, W. Changes in elemental composition and mass of atmospheric aerosol pollution between 1996 and 2002 in a Central European city. *Environmental Pollution (Amsterdam, Netherlands)* **2006**, 143, 479-488.
- (10) www.citepa.org.
- (11) Utsunomiya, S.; Jensen, K. A.; Keeler, G. J.; Ewing, R. C. Direct Identification of Trace Metals in Fine and Ultrafine Particles in the Detroit Urban Atmosphere. *Environmental Science and Technology* **2004**, 38, 2289-2297.
- (12) Choel, M.; Deboudt, K.; Flament, P.; Lecornet, G.; Perdrix, E. et al. Fast evolution of tropospheric Pb- and Zn-rich particles in the vicinity of a lead smelter. *Atmospheric Environment* **2006**, 40, 4439-4449.
- (13) Batonneau, Y.; Sobanska, S.; Laureyns, J.; Bremard, C. Confocal Microprobe Raman Imaging of Urban Tropospheric Aerosol Particles. *Environmental Science and Technology* **2006**, 40, 1300-1306.
- (14) Batonneau, Y.; Bremard, C.; Gengembre, L.; Laureyns, J.; Le Maguer, A. et al. Speciation of PM10 Sources of Airborne Nonferrous Metals within the 3-km Zone of Lead/Zinc Smelters. *Environmental Science and Technology* **2004**, 38, 5281-5289.
- (15) Giere, R.; Blackford, M.; Smith, K. TEM Study of PM2.5 Emitted from Coal and Tire Combustion in a Thermal Power Station. *Environ. Sci. Technol.* **2006**.
- (16) Ettler, V.; Johan, Z.; Baronnet, A.; Jankovsky, F.; Gilles, C. et al. Mineralogy of Air-Pollution-Control Residues from a Secondary Lead Smelter: Environmental Implications. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 9309-9316.
- (17) Birmili, W.; Allen, A. G.; Bary, F.; Harrison, R. M. Trace Metal Concentrations and Water Solubility in Size-Fractionated Atmospheric Particles and Influence of Road Traffic. *Environmental Science and Technology* **2006**, 40, 1144-1153.

- (18) Davison, W.; Arewgoda, C. M.; Hamilton-Taylor, J.; Hewitt, C. N. Kinetics of dissolution of lead and zinc from rural atmospheric aerosols in freshwater and synthetic solutions. *Water Research* **1994**, *28*, 1703-1709.
- (19) Coleyshaw, E. E.; Griffith, W. P.; Bowell, R. J. Fourier-transform Raman spectroscopy of minerals. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1994**, *50A*, 1909-1918.
- (20) Rudolph, W. W.; Brooker, M. H.; Tremaine, P. R. Raman spectroscopy of aqueous ZnSO₄ solutions under hydrothermal conditions: solubility, hydrolysis, and sulfate ion pairing. *Journal of Solution Chemistry* **1999**, *28*, 621-630.
- (21) Zhang, Y.-H.; Chan, C. K. Understanding the hygroscopic properties of supersaturated droplets of metal and ammonium sulfate solutions using Raman spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 285-292.
- (22) Kokkoros, P. A.; Rentzeperis, P. J. The crystal structure of the anhydrous sulfates of copper and zinc. *Acta Cryst.* **1958**, *11*, 361-364.
- (23) Wildner, M.; Giester, G. The crystal structures of kieserite-type compounds. I. Crystal structures of metal sulfate monohydrate (M(II)SO₄.H₂O; M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn). *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie, Monatshefte* **1991**, 296-306.
- (24) Blake, A. J.; Cooke, P. A.; Hubberstey, P.; Sampson, C. L. Zinc(II) sulfate tetrahydrate. *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online* **2001**, *E57*, i109-i111.
- (25) Chou, I. M.; Seal, R. R. Determination of goslarite-bianchite equilibria by the humidity-buffer technique at 0.1 MPa. *Chemical Geology* **2005**, *215*, 517-523.
- (26) Anderson, J. L.; Peterson, R. C.; Swainson, I. P. Combined neutron powder and X-ray single-crystal diffraction refinement of the atomic structure and hydrogen bonding of goslarite (ZnSO₄.7H₂O). *Mineralogical Magazine* **2005**, *69*, 259-271.
- (27) Liu, H.; Papangelakis, V. G. Thermodynamic equilibrium of the O₂-ZnSO₄-H₂SO₄-H₂O system from 25 to 250 DegC. *Fluid Phase Equilibria* **2005**, *234*, 122-130.
- (28) <http://webmineral.com/>.
- (29) Purkayastha, B. C.; Das, N. Study of transition temperature through mixed crystal formation. III. Orthorhombic zinc sulfate and magnesium sulfate. *Australian Journal of Chemistry* **1973**, *26*, 1243-1249.
- (30) Rabbering, G.; Wanrooy, J.; Schuijff, A. The dehydration of ZnSO₄.7H₂O and NiSO₄.6H₂O. *Thermochimica Acta* **1975**, *12*, 57-63.
- (31) Mu, J.; Perlmutter, D. D. Thermal decomposition of inorganic sulfates and their hydrates. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **1981**, *20*, 640-646.
- (32) Spiess, M.; Gruehn, R. Thermal behavior of sulfates. II. Thermal dehydration of zinc sulfate heptahydrate and the effect of high temperature on anhydrous zinc sulfate. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* **1979**, *456*, 222-240.
- (33) Straszko, J.; Olszak-Humienik, M.; Mozejko, J. Kinetics of thermal decomposition of ZnSO₄.7H₂O. *Thermochimica Acta* **1997**, *292*, 145-150.
- (34) Prada, S. M.; Moussalli, C. H. R.; Moya, H. D.; Suarez-Iha, M. E. V. Thermogravimetric study of ZnSO₄.7H₂O. Is it a primary standard for complexometric titrations? *Analisis* **1997**, *25*, 65-68.
- (35) Mann, A. W.; Deutscher, R. L. Solution geochemistry of lead and zinc in water containing carbonate, sulfate and chloride ions. *Chemical Geology* **1980**, *29*, 293-311.
- (36) Mercy, M. A.; Rock, P. A.; Casey, W. H.; Mokarram, M. M. Gibbs energy of formation for hydrocerussite [Pb(OH)₂.(PbCO₃)₂(s)] and hydrozincite {[Zn(OH)₂]₃.(ZnCO₃)₂(s)} at 298 K and 1 bar from electrochemical cell measurements. *American Mineralogist* **1998**, *83*, 739-745.

- (37) Bear, I. J. G., I.E.; Madsen, I.C.; Newnham, I.E.; Rogers, L.J. Structures of the basic zinc sulfates $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3 \cdot (\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_m$. $m = 3$ and 5 . *Acta Crystallographica B* **1986**, *42*, 32-39.
- (38) Alimi, F.; Gadri, A. Kinetics and morphology of formed gypsum. *Desalination* **2004**, *166*, 427-434.
- (39) Lobnig, R. E.; Siconolfi, D. J.; Psota-Kelty, L.; Grundmeier, G.; Frankenthal, R. P. et al. Atmospheric corrosion of zinc in the presence of ammonium sulfate particles. *Journal of the Electrochemical Society* **1996**, *143*, 1539-1546.
- (40) Gutjahr, A.; Dabringhaus, H.; Lacmann, R. Studies of the growth and dissolution kinetics of the CaCO_3 polymorphs calcite and aragonite. I. Growth and dissolution rates in water. *Journal of Crystal Growth* **1996**, *158*, 296-309.
- (41) Zachara, J. M.; Kittrick, J. A.; Harsh, J. B. The mechanism of zinc ion(2+) adsorption on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1988**, *52*, 2281-2291.
- (42) Cheng, L.; Sturchio, N. C.; Woicik, J. C.; Kemner, K. M.; Lyman, P. F. et al. High-resolution structural study of zinc ion incorporation at the calcite cleavage surface. *Surf. Sci.* **1998**, *415*, L976-L982.
- (43) Garcia-Sanchez, A.; Alvarez-Ayuso, E. Sorption of Zn, Cd and Cr on calcite. Application to purification of industrial wastewaters. *Minerals Engineering* **2002**, *15*, 539-547.
- (44) El-Korashy, S. A. Studies on divalent ion uptake of transition metal cations by calcite through crystallization and cation exchange process. *Journal of Materials Science* **2003**, *38*, 1709-1719.
- (45) Freij, S. J.; Godelitsas, A.; Putnis, A. Crystal growth and dissolution processes at the calcite-water interface in the presence of zinc ions. *Journal of Crystal Growth* **2005**, *273*, 535-545.
- (46) Elzinga, E. J.; Rouff, A. A.; Reeder, R. J. The long-term fate of Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Pb^{2+} adsorption complexes at the calcite surface: An X-ray absorption spectroscopy study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2006**, *70*, 2715-2725.

Chapitre V

Interaction entre des particules de PbSO_4 et des particules de calcite.

La métallurgie du plomb a connu son apogée sous l'empire romain lorsqu'il était utilisé pour la production de la monnaie, la vaisselle, etc...Ce phénomène peut être parfaitement suivi par l'analyse des glaces polaires qui sont une empreinte de la pollution atmosphérique de l'époque. La révolution industrielle a entraîné de nouvelles utilisations massives du plomb et une augmentation exponentielle pendant le siècle dernier tout en se transformant radicalement. Pendant la première moitié du 20^{ème} siècle, le plomb a été utilisé dans l'industrie, l'imprimerie et la peinture. Dans la seconde moitié du 20^{ème} siècle, l'utilisation dominante était liée aux carburants automobiles. Le plomb était ajouté à l'essence comme agent antidétonant. Cette utilisation est aujourd'hui prohibée. Actuellement, le plomb est surtout utilisé dans l'industrie des batteries automobiles et la protection en radionucléaire.

Les concentrations en plomb de la troposphère proviennent essentiellement des activités industrielles. Les rejets de plomb dans l'air en France ont diminué de façon importante au cours de l'année 2000, correspondant à l'année d'interdiction des additifs plombés (Figure V-1).

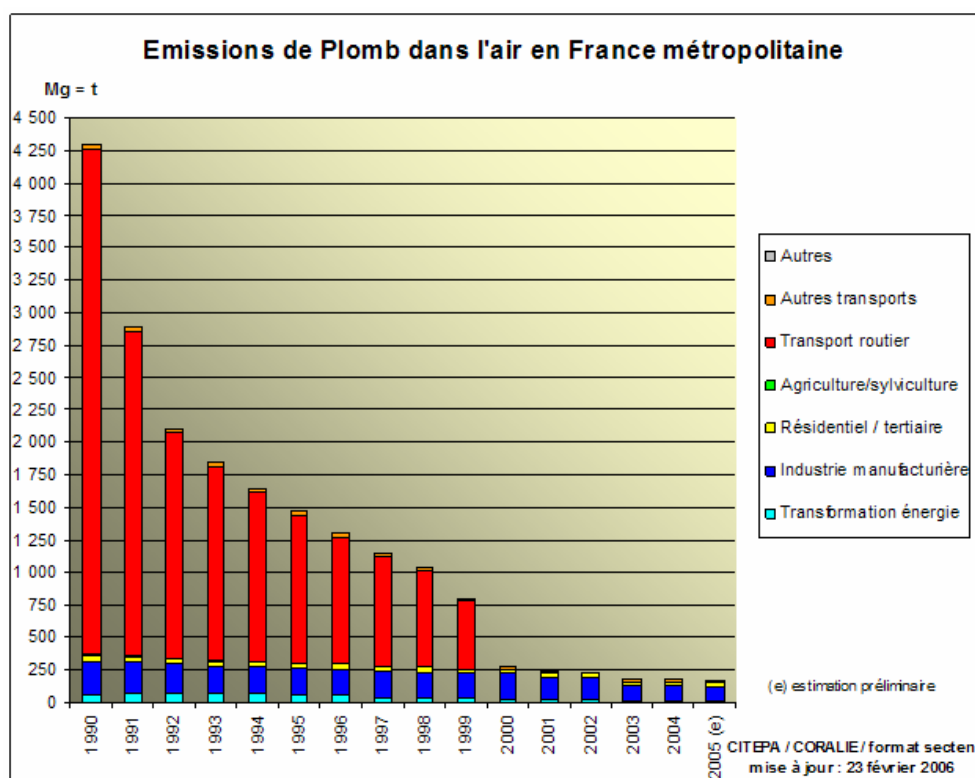


Figure V-1 : Emissions de plomb dans l'air en France depuis 1990 par secteurs d'activités (source www.citepa.org).

De nos jours, les rejets de plomb dans l'atmosphère sont sévèrement contrôlés dans les pays industrialisés (directives nationales, projet de réglementation "Registration Evaluation and Autorisation of CHemicals" (REACH)) pour la qualité de l'air ambiant^{1,2}. La directive du 22/04/99 a fixé la valeur limite moyenne annuelle de plomb dans l'air à $0,5 \mu\text{g.m}^{-3}$, valeur qui est déjà respectée dans la plupart des agglomérations³⁻⁶. Par contre, les poussières atmosphériques contenant du plomb peuvent atteindre localement des valeurs importantes dans les zones d'activités industrielles, non soumises aux réglementations en vigueur. Des mesures réalisées dans l'air ambiant montrent que les particules riches en plomb sont dans les fractions fines de la matière particulaire^{3,7}. La toxicité du plomb (saturnisme) est bien connue. L'intoxication par les voies aériennes est liée à la faible taille des particules et à la spéciation du plomb. Des études de spéciation du plomb dans les particules d'aérosols prélevées dans les zones d'activités industrielles ont révélé que le plomb est présent principalement sous la forme de sulfates (anglésite PbSO_4), ou d'hydroxysulfates (Larnakite PbO.PbSO_4).

Dans ce chapitre, l'interaction de particules de PbSO_4 (anglésite) avec la face $\{10\bar{1}4\}$ d'un cristal de calcite a été étudiée dans des conditions expérimentales analogues à celles exposées pour les études de CdSO_4 et ZnSO_4 avec la calcite (chapitre III et IV). Dans le but de reproduire en laboratoire des interactions entre particules de pollution (PbSO_4) et des particules de calcite représentatives de la matière minérale particulaire dans des conditions réelles de la troposphère, nous avons mis au point une cellule de simulation atmosphérique en régime turbulent. Après mise en suspension dans un flux d'air, les particules de PbSO_4 et de calcite sont exposées aux conditions d'humidité contrôlées. La collection et le filtrage en taille des agrégats s'effectuent par impaction comme pour les prélèvements dans la troposphère. Les expérimentations par imagerie Raman, MEBE-EDS et TOF-S-SIMS effectuées à l'échelle de la particule individuelle ont été complétées par une analyse automatisée d'images électroniques comportant un grand nombre de particules pour apporter une dimension statistique aux études de laboratoire.

1. Structures et spectres Raman de PbSO_4 , PbCO_3 et des sels mixtes

Le sulfate de plomb, dont le nom minéral est l'anglésite, cristallise à l'état anhydre dans un système orthorhombique de groupe d'espace Pnma (D_{2h}^{16}) avec les paramètres $a=8,516 \text{ \AA}$, $b=5,399 \text{ \AA}$, $c=6,989 \text{ \AA}$ et 4 motifs par maille. Il est isostructural de la celestine (SrSO_4) et de la barytine (BaSO_4). L'anglésite a une masse molaire de 303 g/mol et une

densité de $6,33 \text{ g/cm}^3$. L'anglésite (PbSO_4) possède un clivage quasi-parfait selon la direction [001]. La morphologie des microcristaux de PbSO_4 utilisés dans l'étude sont comparés à la morphologie d'un cristal d'anglésite naturel (Figure V-2). Par rapport aux autres sulfates (ZnSO_4 , CdSO_4), le PbSO_4 présente la particularité d'être peu soluble $\text{pK}_s = 7,75$ ⁸.

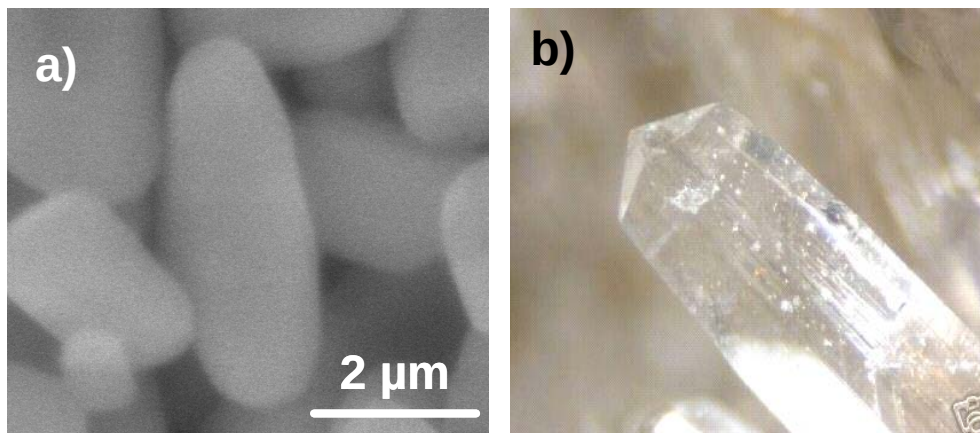


Figure V-2 : a) Image en électrons secondaires de microcristaux de PbSO_4 utilisés dans l'étude ; b) Image optique de la morphologie d'un cristal d'anglésite ⁹.

Le dénombrement des modes de vibrations de la structure anglésite a été effectué dans une étude antérieure ¹⁰. Les vibrations internes de SO_4^{2-} dans le cristal sont visibles à 438, 450, 601, 619, 978, 1052 et 1070 cm^{-1} . La bande la plus intense à 978 cm^{-1} est représentative du mode ν_1 , les bandes à 438 et 450 cm^{-1} sont représentatives du mode ν_2 , tandis que les bandes à 1052 et 1070 cm^{-1} proviennent du mode ν_3 et les bandes autour de 601 et 619 cm^{-1} sont issues du mode ν_4 .

La cartographie Raman de la particule de PbSO_4 dans une goutte d'eau, en utilisant un objectif à immersion, met en évidence des spectres de pixels identiques entre eux et caractéristiques de PbSO_4 anhydre (Figure V-3).

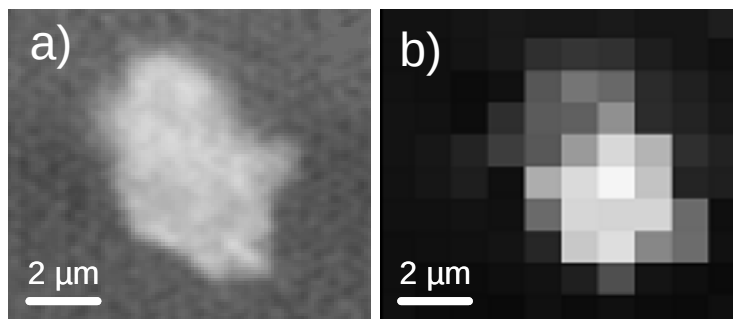


Figure V-3 : Particule de PbSO_4 immergée dans une goutte d'eau a) image optique; b) image Raman à 978 cm^{-1} .

Des échantillons pulvérulents des phases PbCO_3 (cerussite) et $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (hydrocerussite) ont été préparés selon des méthodes décrites dans la littérature ^{11,12}. Les

préparations ont été caractérisées par diffraction des rayons X et spectrométrie Raman. Les résultats obtenus sont caractéristiques des phases cerussite et hydrocerussite pures (JCPDS PbCO_3 n°85-1088, $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ n°13-0131). Les produits de solubilité de PbCO_3 et $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ indiquent une faible solubilité de ces sels de plomb ($\text{pKs} = 13,13$ et $\text{pKs} = 17,46$ ^{8,13} respectivement). La Figure V-4 représente les spectres de PbCO_3 et $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ obtenus par microspectrométrie Raman à partir de microcristaux issus de nos préparations. Ils sont en tous points identiques aux banques spectres Raman disponible. A titre de comparaison, il a été ajouté les spectres de PbSO_4 et $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtenus également par microspectrométrie.

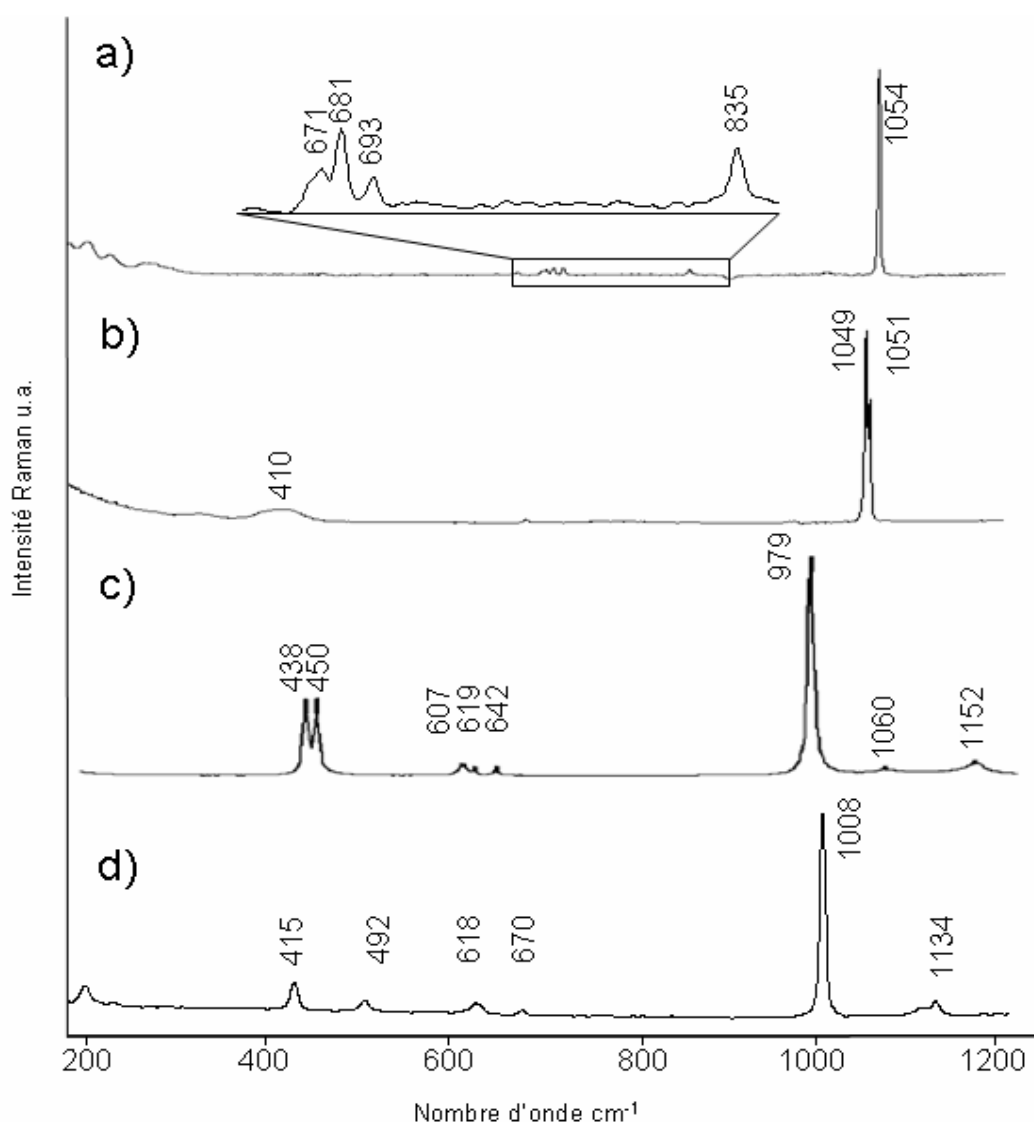


Figure V-4 : Spectres Raman des précipités obtenus par préparation a) PbCO_3 ; b) $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$; Spectres Raman de microcristaux c) PbSO_4 ; d) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Les bandes Raman du carbonate dans la cerussite (PbCO_3) sont observées à 1477, 1374, 1364, 1054, 838, 693, 681, 671 cm^{-1} . Les bandes entre 1477 et 1364 cm^{-1} sont issues du

mode ν_3 , la bande à 1054 cm^{-1} est issue du mode ν_1 , la bande à 835 cm^{-1} est issue du mode ν_2 , et les bandes entre 693 et 671 cm^{-1} sont issus du mode ν_4 ^{14,15}.

Les bandes Raman les plus caractéristiques de l'hydrocerussite ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) sont observées à : 3533 , 1363 , 1051 , 1049 et 410 cm^{-1} . Les bandes à 1363 et 1051 , 1049 cm^{-1} découlent des modes internes ν_3 et ν_1 du groupement CO_3^{2-} , tandis que la bande large autour de 410 cm^{-1} est attribuée aux modes d'élongations Pb-O. Les modes d'élongations O-H de l'hydrocerussite se manifestent par une bande faible vers 3533 cm^{-1} ^{14,15}.

Les spectres Raman d'autres phases susceptibles de se former entre la calcite et PbSO_4 dans nos conditions expérimentales sont : la plumbonacrite ($\text{Pb}_{10}\text{O}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_6$), et les polymorphes de ($\text{Pb}_4\text{SO}_4(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) : macphersonite, leadhilite et susannite sont décrits dans des publications antérieures^{14,16}.

Les spectres des oxysulfates de plomb PbO.PbSO_4 (Iarnakite), 3PbO.PbSO_4 ; 4PbO.PbSO_4 ; sont disponibles dans un travail antérieur¹⁷.

2. Interaction de la face $\{10\bar{1}4\}$ de la calcite (CaCO_3) avec des microcristaux de PbSO_4

Tout d'abord, des microparticules de PbSO_4 (anglésite) déposées sur la face $\{10\bar{1}4\}$ de la calcite ont été analysées par MEBE et imagerie Raman après exposition à une atmosphère d'humidité relative comprise entre 40 et 80 %. Une quantité d'eau pure équivalente à une goutte d'eau est ensuite ajoutée, avec précaution, sur l'agglomérat $\text{PbSO}_4\text{-CaCO}_3$. Après 1 minute de contact, l'ensemble est déshydraté pour stopper l'évolution du système. Cette procédure est renouvelée avec un autre agglomérat, et déplacement des microcristaux de PbSO_4 afin de découvrir l'interface $\text{PbSO}_4\text{-CaCO}_3$. Les images optiques de ces agglomérats sont réalisées. Elles ont permis de sélectionner des zones caractéristiques pour entreprendre la cartographie Raman automatisée. Cette procédure expérimentale est renouvelée pour des temps de contact compris entre 10 min et 24H.

L'analyse multivariée (MCR) réalisée sur la totalité des spectres de pixels de 10 cartographies Raman permet d'extraire 5 spectres Raman avec un très bon accord entre les valeurs expérimentales et calculées ($\text{RRSSQ} < 4 \%$). La comparaison des spectres extraits (Figure V-5) avec les spectres de référence (Figure V-4) montre sans ambiguïté la présence de calcite, PbCO_3 , $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, PbSO_4 et $\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$. Des facteurs de confiance supérieurs à 95 % prouvent la validité de la procédure d'extraction. Les composés du type :

$\text{Pb}_{10}\text{O}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_6$, $(\text{Pb}_4\text{SO}_4(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2)_x$, $x\text{PbO}.\text{PbSO}_4$ susceptibles, a priori, de se former dans nos conditions expérimentales ne sont pas observés.

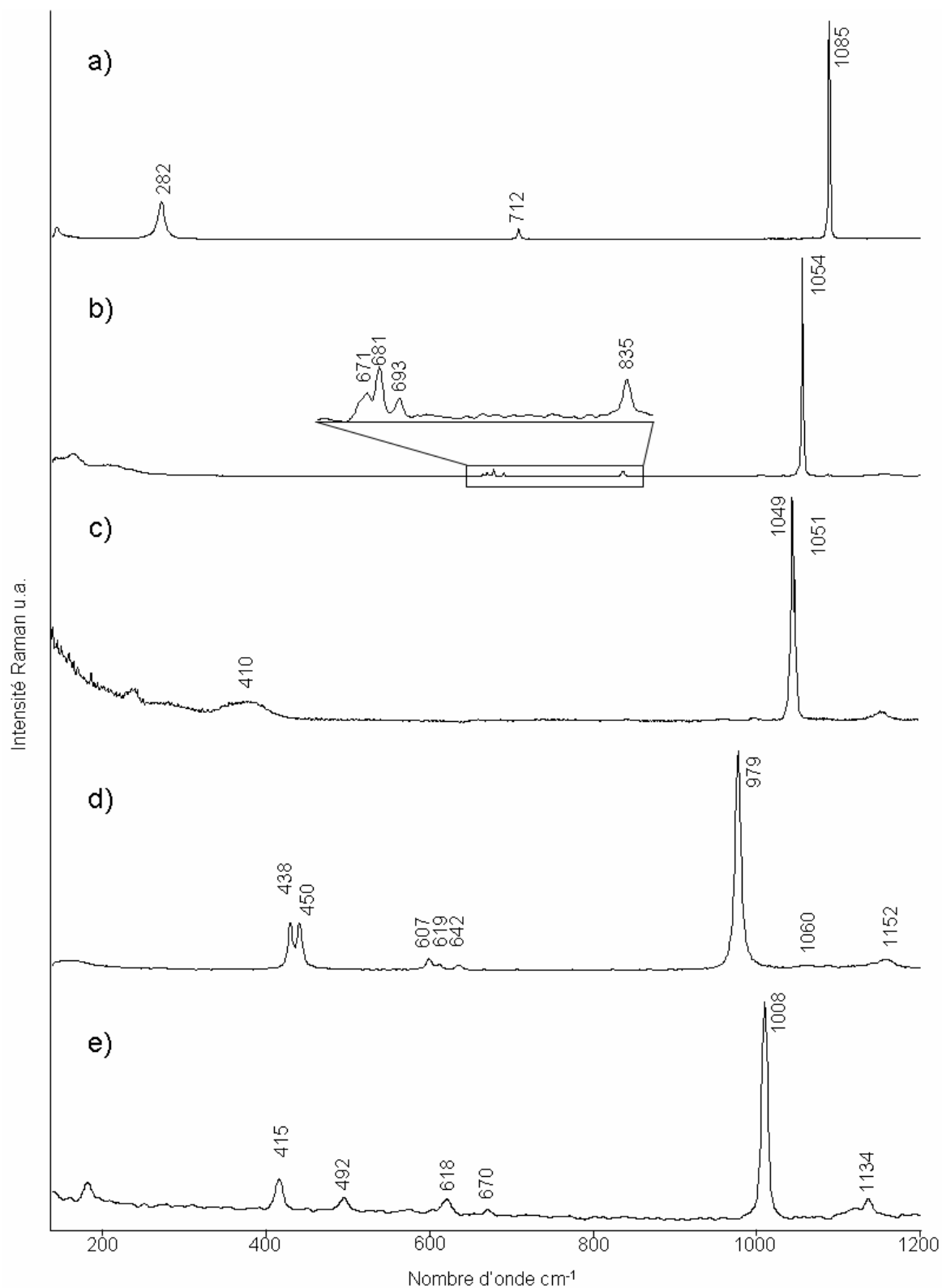


Figure V-5 : Spectres extraits par traitement multivariée MCR ($\text{RRSSQ} < 4\%$) ; a) CaCO_3 ; b) PbCO_3 ; c) $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$; d) PbSO_4 ; e) $\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$.

Les images Raman correspondant aux spectres résolus par la procédure MCR, sont les plus caractéristiques de l'évolution des systèmes (Figure V-6). Elles permettent une description moléculaire de l'évolution de la spéciation du plomb dans la goutte d'eau à différents temps de contact. Cette description est complétée par l'évolution de la morphologie des microcristaux formés.

La mise en contact de particules de PbSO_4 et de microcristaux de calcite ne conduit à aucune transformation chimique (Figure V-6.a) ni morphologique (Figure V-7.a) dans une humidité relative comprise entre 40 et 80 %. La condensation d'une goutte d'eau pure entraîne, très rapidement, la précipitation de $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (Figure V-6.b) à la périphérie des cristaux de PbSO_4 . La Figure V-6.c révèle la formation rapide de cerussite à l'interface PbSO_4 - CaCO_3 . Le prolongement du temps de contact dans la goutte d'eau amène en 24H la transformation totale des cristaux de PbSO_4 en cristaux de PbCO_3 et de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figure V-6.e-f). Les palets hexagonaux pour $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, de prismes orthorhombiques pour PbCO_3 et d'aiguilles pour le gypse sont mis en évidence dans la Figure V-7.c-d. Les morphologies correspondent exactement à celles décrites dans les études de croissance cristalline et autres travaux antérieurs^{18,19}.

Nous avons également effectué l'étude de l'addition d'une goutte pré-équilibrée avec la calcite par la même méthode expérimentale. Des résultats analogues sont obtenus, à cela près que l'intermédiaire $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ n'est jamais observé.

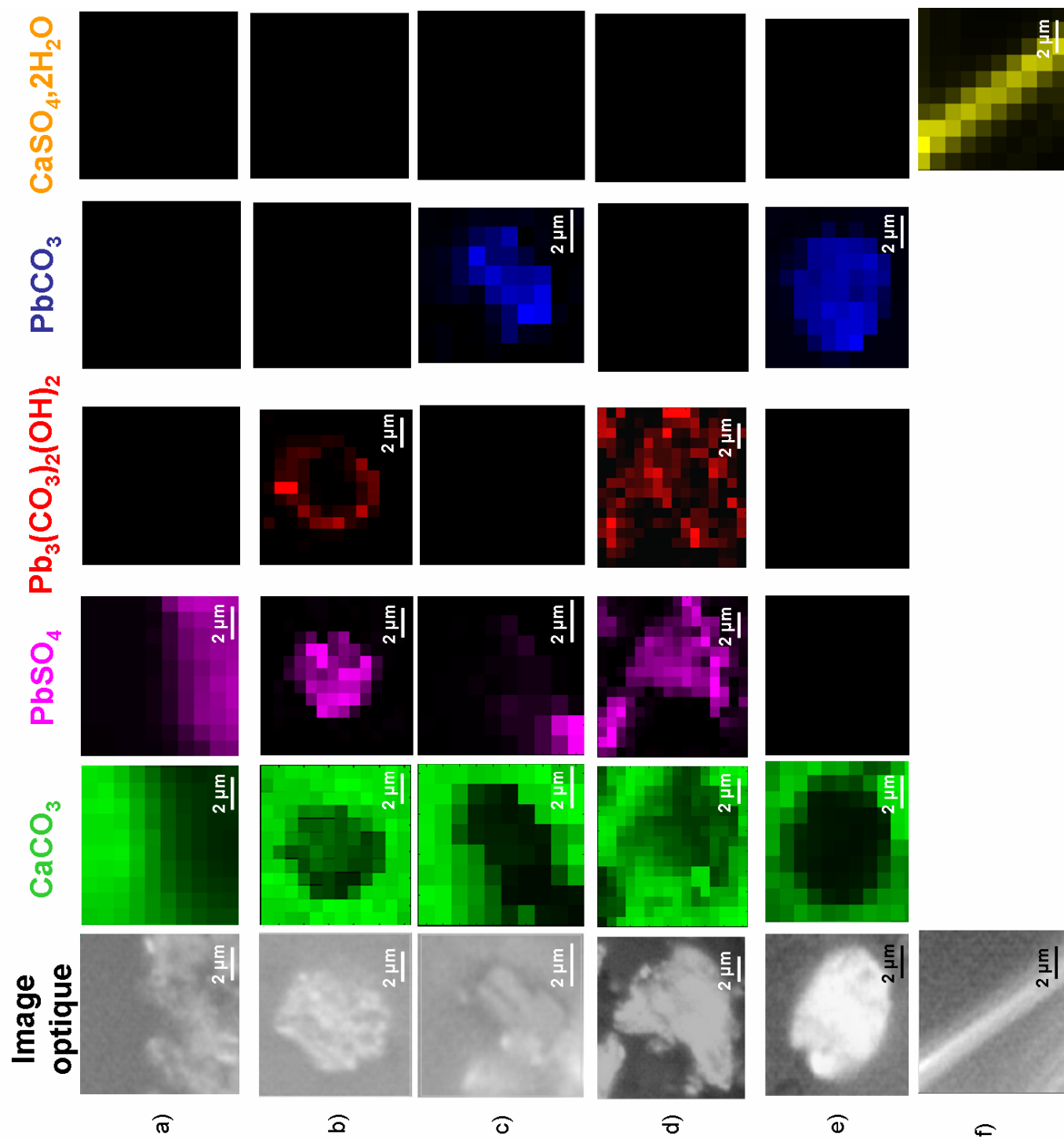


Figure V-6 : Images optiques et images Raman de microcristaux de PbSO_4 déposés sur la face $\{10\bar{1}4\}$ de la calcite. a) en présence d'une humidité relative $\sim 40\%$; b) 1 min de contact dans une goutte d'eau et déshydratation ; c) 1 min de contact, déplacement du cristal de PbSO_4 et déshydratation ; d) 10 min de contact et déshydratation ; e) 24H de contact et séchage ; f) 24H de contact et séchage. Le noir traduit la non observation d'un composé.

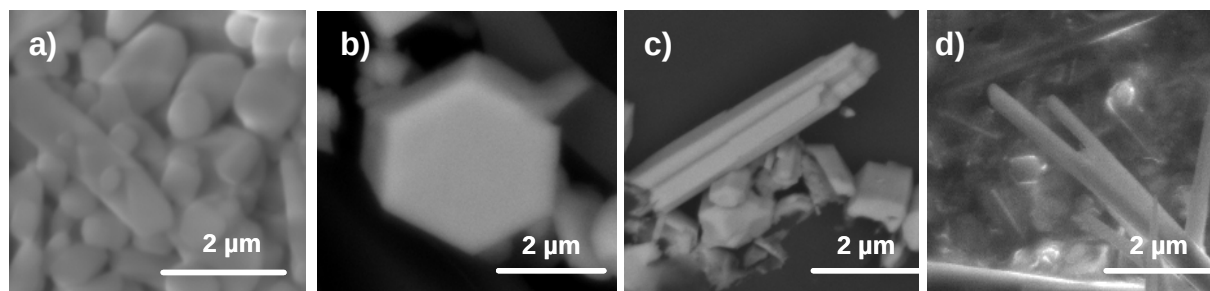
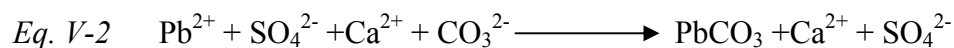
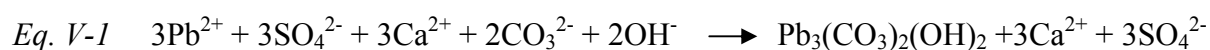


Figure V-7 : Images électroniques (électrons secondaires) réalisées par MEBE (HR=30 %) ; a) dépôt de microcristaux de PbSO₄ sur la face {10 $\bar{1}$ 4} de la calcite exposée à HR < 80 % ; b) après 10 min de contact dans une goutte d'eau (palet hexagonal de Pb₃(CO₃)₂(OH)₂) ; c) 24H de contact dans une goutte d'eau (prisme orthorhombique de PbCO₃) ; d) 24H de contact dans une goutte d'eau (aiguilles de CaSO₄.2H₂O).

Le bilan des réactions chimiques qui se produisent entre les particules de PbSO₄ et la face {10 $\bar{1}$ 4} de la calcite, fait intervenir dans le cas de l'addition d'une goutte d'eau pure les équations suivantes :



Dans le cas de l'addition d'une goutte d'eau pré-équilibrée avec la calcite, l'équation Eq. V-2 est privilégiée.

Le diagramme de stabilité $\log[\text{CO}_3^{2-}] = (\text{pH}, \text{pPbt})$ des hydroxycarbonates et carbonates de plomb précipités a été calculé dans un travail antérieur à différentes concentrations de plomb, à partir des produits de solubilité des précipités et des constantes d'équilibre des espèces en solution (Figure V-8). La comparaison des zones d'existence des phases précipités PbCO₃, Pb₃(CO₃)₂(OH)₂, Pb₁₀O(OH)₆(CO₃)₆ avec les domaines de pH et de pCO₃²⁻ de la calcite en cours de dissolution (ellipse rouge sur la Figure V-8) montre que les conditions de précipitation correspondent à celles de PbCO₃ et Pb₃(CO₃)₂(OH)₂²⁰.

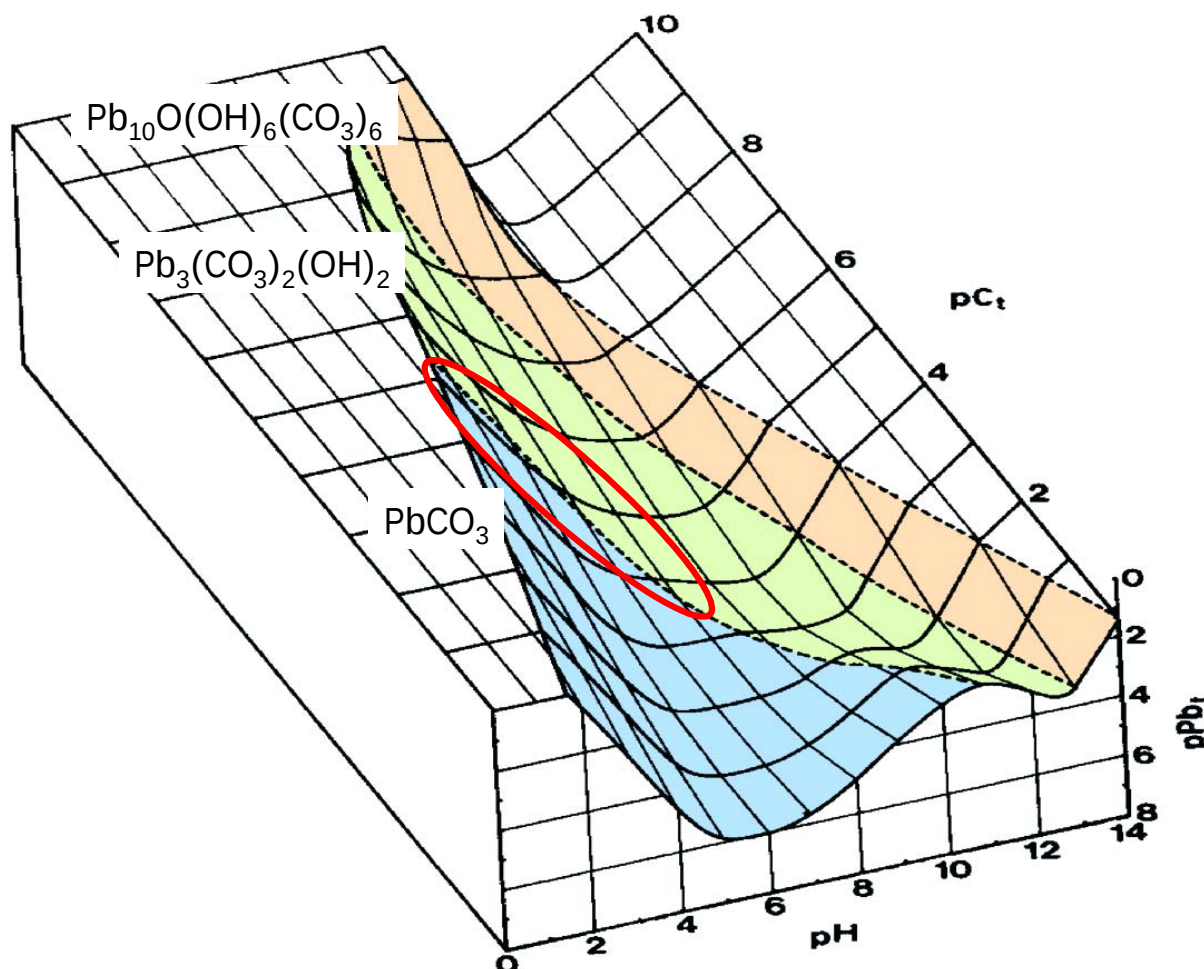


Figure V-8 : Diagramme de stabilité $p\text{Ct} = f(\text{pH}, p\text{Pbt})$ de la spéciation du plomb en solution où Ct est la concentration en carbonates totaux ($\text{Ct} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$) et Pbt la concentration en plomb totale (d'après Taylor et al.²¹).

La précipitation de PbCO_3 et de $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ en présence de calcite et d'eau s'effectue jusqu'à complète conversion des particules de PbSO_4 d'après la réaction Eq. V-2. Ce résultat obtenu sur des microparticules individuelles est analogue aux observations par analyse élémentaire (ICP –AES), MEB-EDS et diffraction X de la capture par des poudres de calcite du Pb^{2+} de solutions aqueuses, à pression atmosphérique de CO_2 ¹⁹. Les ions Pb^{2+} sont éliminés totalement de la solution par une précipitation de PbCO_3 et $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. La précipitation de surface de PbCO_3 et $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ se produit simultanément avec la dissolution de la calcite.

La localisation des ions de plomb adsorbés à la surface de la calcite de solutions de Pb^{2+} diluées a été étudiée par X ray standing waves et par réflexion X²². Les mesures indiquent qu'il y a environ 8 % d'un équivalent de monocouche adsorbé à la surface et que 60% occupent des sites de calcium. Il est probable que l'adsorption des ions Pb^{2+} se fasse à

l'état de complexe à sphère interne sur les terrasses issues de la dissolution de la face $\{10\bar{1}4\}$ de la calcite²³. La différence de rayon ionique entre le Pb^{2+} et Ca^{2+} est un handicap à la formation d'une solution solide de surface. L'adsorption du plomb en surface ne gêne pas la dissolution ultérieure de la calcite, ce qui permet d'alimenter en carbonate les réactions Eq. V-1 et Eq. V-2 jusqu'à disparition complète des cristaux de PbSO_4 . La mise en évidence de palets hexagonaux par MEBE est en accord avec l'image AFM obtenue après exposition à une solution Pb^{2+} de la face $\{10\bar{1}4\}$ de la calcite (Figure V-9).

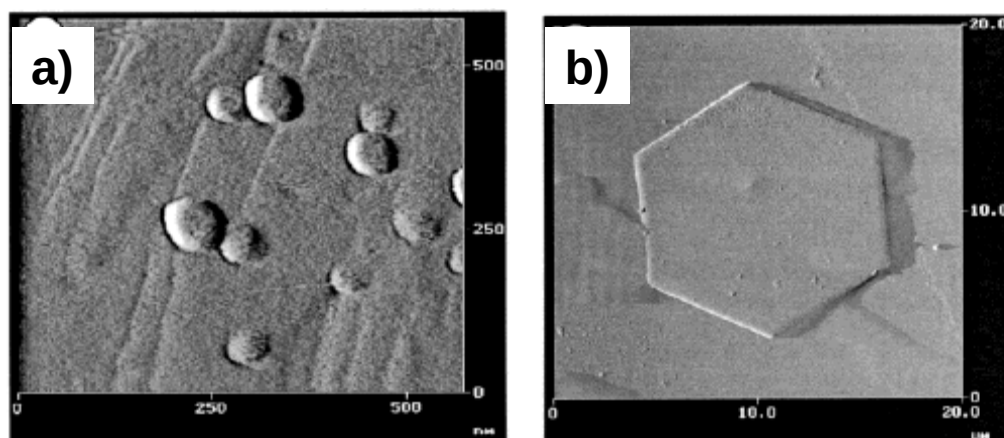


Figure V-9: Images in-situ AFM montrant l'évolution de la face $\{10\bar{1}4\}$ de la calcite en présence d'une solution aqueuse de Pb^{2+} ; a) dépôt de surface après 10 min de contact ; b) après 24H de contact (d'après Godelistsas et al 2003¹⁹).

3. Réactivité d'aérosols de PbSO_4 et CaCO_3 en régime turbulent

Afin de compléter la modélisation de l'interaction entre particules d'aérosols dans des conditions troposphériques, nous avons conçu et construit une chambre de simulation en régime dynamique. Cette chambre permet de générer des aérosols à partir de fines particules minérales. La construction de chambres de simulation atmosphérique s'est fort développée au niveau des laboratoires, des centres communs nationaux et européens : EUPHORE (Valence, Espagne), SAPHIR (Jülich, Allemagne)...^{24,25}. Elles ont toutes pour but de reproduire, à des échelles plus ou moins grandes, les conditions de la chimie et de la photochimie de l'atmosphère. Elles sont employées sans difficultés majeures à l'étude de la chimie atmosphérique en phase gaz (chimie atmosphérique homogène). Par contre, l'étude de la chimie hétérogène de la matière particulaire pose plus de problèmes techniques et scientifiques. Elles sont généralement plus spécialisées à des aérosols particuliers : aérosols organiques et suies (AIDA, Smog chamber...)^{26,27}, mais peu de chambres concernent les aérosols minéraux^{28,29}. Nous avons adapté à notre problématique un montage de laboratoire

(cf chapitre expérimental I.1.2.2) pour mettre en suspension dans un flux d'air sec différents types de microparticules, de tailles contrôlées ($< 10 \mu\text{m}$). Ce montage est destiné à l'étude de l'agrégation ou de la désintégration des microparticules dans des conditions d'humidité relative contrôlées. Il était également dans nos projets d'étudier la chimie hétérogène de l'aérosol en présence d'humidité et de gaz réactifs. L'étude de la particule d'aérosol individuelle peut s'aborder également par la mise en lévitation grâce à différents systèmes optiques ou magnétiques³⁰⁻³². Mis à part les problèmes techniques, cette méthode présente l'inconvénient majeur de ne pas permettre une étude sur un grand nombre de particules. Le montage a été spécialement adapté à la technique de prélèvement de particules d'aérosols par impaction. Cette technique est largement utilisée pour la collection et la sélection en tailles des aérosols troposphériques. Nous avons tout d'abord optimisé le mode de fonctionnement de notre montage pour l'étude des interactions entre particules de calcite et particules de PbSO_4 , puis réalisé une étude par microspectrométrie Raman, MEBE, TOF S-SIMS des particules impactées. Deux cas ont été distingués : atmosphère sèche et atmosphère humide.

3.1. Optimisation du fonctionnement de la chambre en régime turbulent

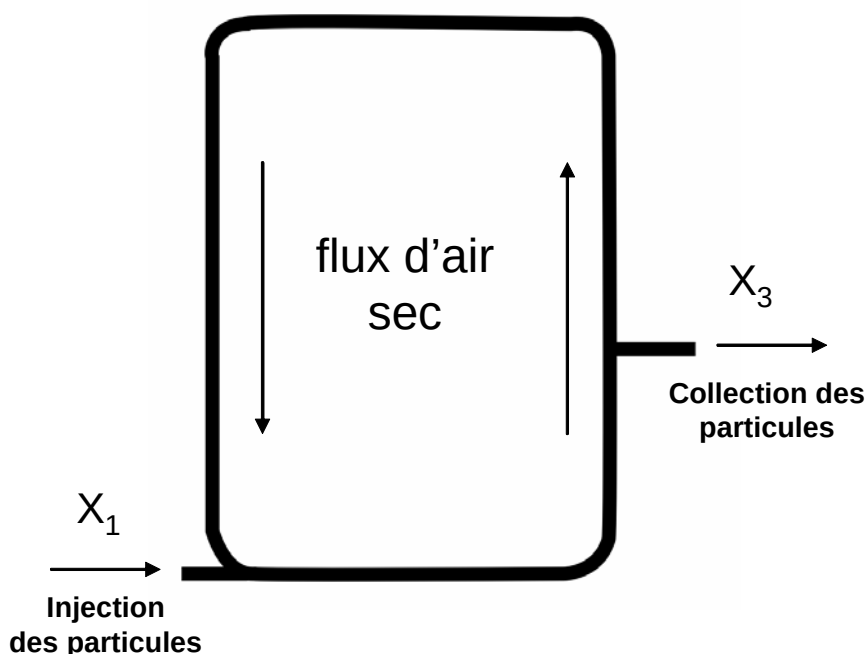


Figure V-10 : Schéma de principe de la chambre de simulation d'aérosols (cf chapitre I.1.2.2).

Le schéma de principe du montage est rappelé dans la Figure V-10. Le réacteur, d'un volume de 30 L, permet de mettre en suspension des microparticules dans un flux d'air. Elles sont introduites à partir d'un générateur d'aérosols (chapitre I.1.2.2.a). L'aérosol de particules est maintenu en suspension dans un flux d'air turbulent dont la vitesse linéaire est au maximum de 7 m/s. Après un temps de séjour dans la chambre, les particules d'aérosols sont prélevées grâce à un impacteur en cascade qui permet également de les sélectionner selon leurs diamètres aérodynamiques³³ :

$$Eq. V-3 \quad D_a = D_g \cdot K \sqrt{\frac{\rho_p}{\rho_0}}$$

Où D_a et D_g sont respectivement le diamètre aérodynamique et géométrique, K le facteur de forme (égal à 1 dans le cas d'une sphère), ρ_p et ρ_0 la densité de la particule et celle de référence (1 g/cm³).

Le nombre et la granulométrie des particules impactées sont fonction de nombreux paramètres liés à la conception du montage : quantités introduites, temps d'introduction des particules, vitesse du flux d'air, temps de séjour, débit et temps de prélèvement. Une analyse correcte des particules impactées nécessite une bonne dispersion et un nombre suffisant sur le support. Il est nécessaire d'éviter la formation d'agrégats qu'entraîneraient des quantités impactées trop importantes. Pour des raisons techniques, le temps d'impaction a été fixé à 5 minutes avec un débit de prélèvement de 10 L/min, et la vitesse du flux à 7 m/s. Le début du prélèvement est concerté avec l'ouverture de la vanne du flux d'air sec avec un débit de 10 L/min.

L'optimisation des trois paramètres modulables : temps de séjour des particules dans le réacteur (X_1), masse des particules introduites (X_2) et temps d'introduction des particules (X_3), pour un nombre et une dispersion idéale des particules, doit être effectuée avant toute utilisation rationnelle du dispositif. Cette optimisation se base sur le nombre de particules impactées avec une bonne dispersion (Y) sur un support en silicium placé à l'étage d'impaction 2,5-10 μm , lequel sélectionne les particules de diamètres aérodynamiques (D_a) compris entre 2,5 et 10 μm (Tableau V-1). Le dénombrement des particules statiques a été effectué par analyse automatisée des images MEBE en électrons secondaires, sur une zone représentative (500×400 μm) d'un spot d'impaction.

X₁: temps de séjour	X₂: quantité introduite	X₃: temps d'introduction	Réponse: Y
30 min	50 mg	5 min	Nombre de particules
15H	200 mg	15 min	

Tableau V-1: Paramètres pris en compte pour obtenir un nombre et une dispersion idéale de particules sur le support d'impaction à l'étage 2,5-10 µm.

Cette optimisation est effectuée à l'aide d'un plan d'expérience de type factoriel complet à 2 niveaux. Le nombre d'expériences minimum à effectuer pour l'optimisation est de 2^k (chapitre I.2.6), avec k le nombre de paramètres modulables, soit 8 expériences d'imagerie MEBE avec les valeurs (X₁, X₂, X₃) du Tableau V-1.

La résolution de la formule (Eq. V-4), grâce aux résultats du dénombrement (Y_k), permet d'aboutir au degré d'influence des paramètres X₁, X₂, X₃ ainsi que leurs interactions X₁X₂, X₁X₃, X₂X₃ par la connaissance des facteurs a₀, a_i, a_{ij} (Eq. V-4) :

$$Eq. V-4 \quad Y_k = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \sum a_{ijl} X_i X_j X_l + \dots$$

Où a₀ est la moyenne des réponses (Y_k), a_i l'effet de paramètre X_i, et a_{ij} l'interaction entre les paramètres X_iX_j.

La validité du plan d'expériences a été évaluée par une excellente corrélation (R²=0,98) entre les réponses observées (Y_{kobs}) et les réponses prédites (Y_k) à partir des valeurs a₀, a_i et a_{ij} du modèle mathématique.

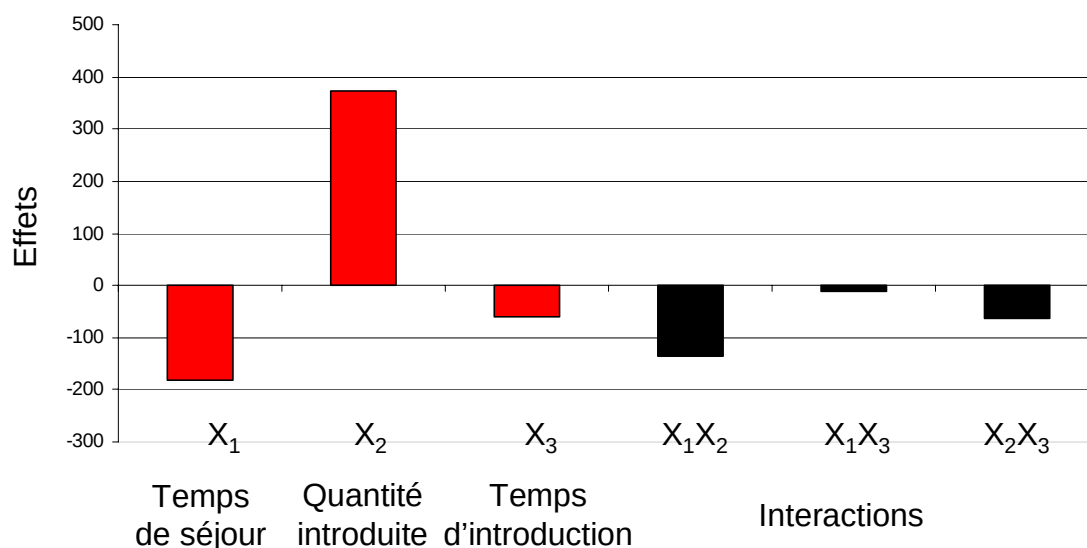


Figure V-11 : Comparaison des effets des paramètres X₁, X₂, et X₃ et de leurs interactions sur le nombre de particules impactées.

Le temps de séjour dans le réacteur (X_1) et la quantité introduite de microparticules (X_2) sont les 2 paramètres les plus critiques et seront les seuls pris en compte dans l'optimisation des conditions opératoires.

La distribution granulométrique de particules de calcite ($<10\ \mu\text{m}$) impactées dans le domaine des diamètres aérodynamiques $2,5\text{-}10\ \mu\text{m}$ a été étudiée en fonction de la quantité de microparticules de calcite introduite. Le temps de séjour dans le réacteur est de 30 minutes et les autres paramètres sont fixés par les contraintes techniques : durée de prélèvement 5 min ; débit de prélèvement 10 L/min ; vitesse du flux d'air sec 7 m/s.

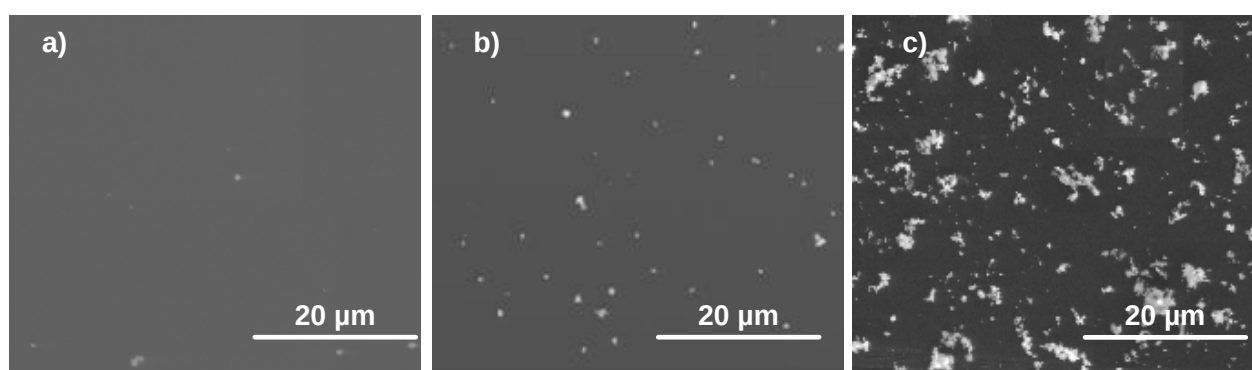


Figure V-12 : Images MEBE en électrons secondaires représentative de particules de calcite d'un spot d'impaction dans le domaine des diamètres aérodynamiques $2,5\text{-}10\ \mu\text{m}$ en fonction de la quantité introduite dans la chambre de simulation a) 50 mg ; b) 125 mg ; c) 200 mg. Les images a, b et c sont une sélection d'images de dimensions $500 \times 400\ \mu\text{m}$.

Une corrélation linéaire ($R^2 = 0,98$) est observée entre le nombre total de particules impactées (0 – 1239 particules) à l'échelle du spot d'impaction, et les quantités introduites dans le domaine expérimental étudié (0-200 mg). Un nombre total de particules impactées de l'ordre de 450 particules pour la surface analysée de $2\ \text{mm}^2$ (Figure V-12.b) correspond à une répartition homogène sur le support de particules bien séparées. Les meilleures conditions sont obtenues avec une introduction de 125 mg de particules de calcite dont la distribution granulométrique s'étend de $0,5$ à $20\ \mu\text{m}$ (cf chapitre I.1.1). Il est à signaler que les particules collectées ont été sélectionnées par l'impacteur en cascade sur 4 niveaux selon les diamètres aérodynamiques : $\text{Da} > 10\ \mu\text{m}$; $2,5 < \text{Da} < 10\ \mu\text{m}$; $1 < \text{Da} < 2,5$; $\text{Da} < 1\ \mu\text{m}$. Le niveau 2 de l'impacteur ($2,5 < \text{Da} < 10\ \mu\text{m}$) collecte des tailles de particules de D_g comprises entre $1,25$ et $5\ \mu\text{m}$ qui sont les mieux adaptées à la résolution spatiale dans le plan XY des techniques utilisées ($\sim 1\ \mu\text{m}^2$).

La répartition en taille des particules impactées (Figure V-13) pour trois temps de séjour a été calculée selon l'équation ^{33,34}:

$$\text{Eq. I-4} \quad f(\log D_g) = \frac{dN(i, j)}{d \log D(i, j)}$$

Où $dN(i, j)$ est le nombre de particules déterminé par analyse d'images automatisée pour chaque classe de taille. Une classe est définie dans un intervalle $[D_i - D_j] = 0,5 \mu\text{m}$; D_g est le diamètre moyen dans l'intervalle $[D_i ; D_j]$. Les valeurs correspondent à une moyenne de trois déterminations par expérience. Pour un temps de séjour de 30 min, la distribution granulométrique se compose de trois massifs centrés à 1,5, 3 et 5 μm (Figure V-13). Tout autre facteur étant constant, une élévation du temps de séjour de l'aérosol dans la chambre amène une diminution importante du nombre total de particules avec une taille moyenne centrée sur 1,5 μm (Figure V-13). Il est difficile d'attribuer cette perte de particules dans la chambre. En effet, la formation d'agrégats de particules de $D_a > 10 \mu\text{m}$ est possible mais n'a pas été détectée par l'observation du niveau 1 de l'impacteur. Il est plus probable que les pertes en particules proviennent des interactions avec les parois et les angles morts de la chambre d'aérosols. Des dépôts sur les parois sont effectivement constatés

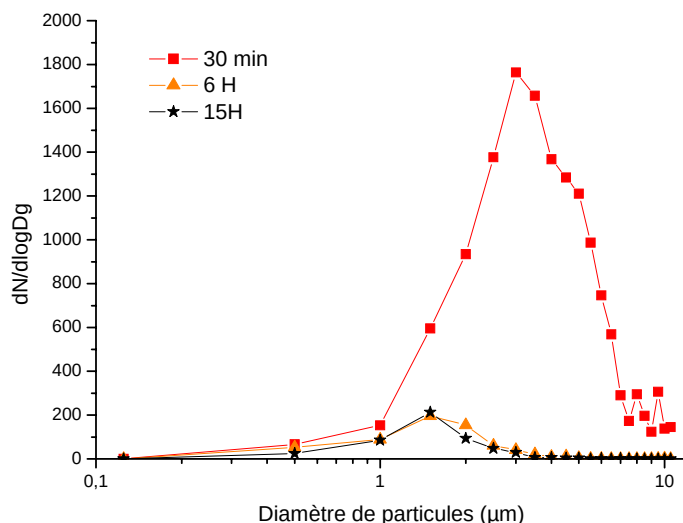


Figure V-13 : Distribution du diamètre géométrique moyen D_g de particules de calcite impactées dans le domaine des diamètres aérodynamiques ($2,5 < D_a < 10 \mu\text{m}$) en fonction de différents temps de séjour (30 min, 6 h, 15 h) dans la chambre de simulation. Le nombre de particules est comptabilisé à partir d'images MEBE (électrons secondaires) de dimensions $500 \times 400 \mu\text{m}$.

Ces expériences préliminaires ont permis d'établir les conditions opératoires optimales pour la création d'un aérosol de particules et la collection des particules. Ces conditions sont les

suivantes : masse introduite = 125 mg ; durée d'introduction = 5 min ; temps de séjour = 30 min ; durée de prélèvement = 5 min débit de prélèvement = 10 L/min ; vitesse du flux d'air = 7 m/s. Elles sont identiques pour toutes les expériences ultérieures.

3.2. Interaction entre particules de CaCO_3 et PbSO_4 dans un aérosol formé en chambre de simulation

Pour évaluer la dynamique (agrégation, saltation ...) des microparticules de calcite et d'anglésite dans un flux d'air sec turbulent, nous avons préparé trois introductions de 125 mg de microparticules avec des compositions massiques variables (Tableau V-2).

Expérience	N°1	N°2	N°3
PbSO_4	25 %	50 %	75 %
CaCO_3	75 %	50 %	25 %

Tableau V-2 : Composition massique des microparticules injectées dans la chambre d'aérosols pour une quantité totale introduite de 125 mg.

Les microparticules sont introduites successivement à l'aide du générateur à particules avec une durée totale d'introduction de 5 min. Après un temps de séjour de 30 min en régime turbulent dans les conditions optimales, les particules d'aérosols sont collectées par impaction après filtrage selon le diamètre aérodynamique (Da). Les particules, correspondant à l'étage $2,5 < Da < 10 \mu\text{m}$, ont été analysées par MEBE à la fois en électrons rétrodiffusés et en électrons secondaires à partir de 3 spots d'impaction pour chaque expérience. L'aire analysée correspond à $500 \times 400 \mu\text{m}^2$. Le nombre total de particules est déterminé par analyse d'image automatisée puis classé suivant 21 classes granulométriques comprises entre 0,5 et $10 \mu\text{m}$. L'intégration de l'équation Eq. I-4 représente le nombre total de particules déterminé par analyse des images MEBE ($500 \times 400 \mu\text{m}^2$, SE) de l'étage $2,5 < Da < 10 \mu\text{m}$ (Figure V-14).

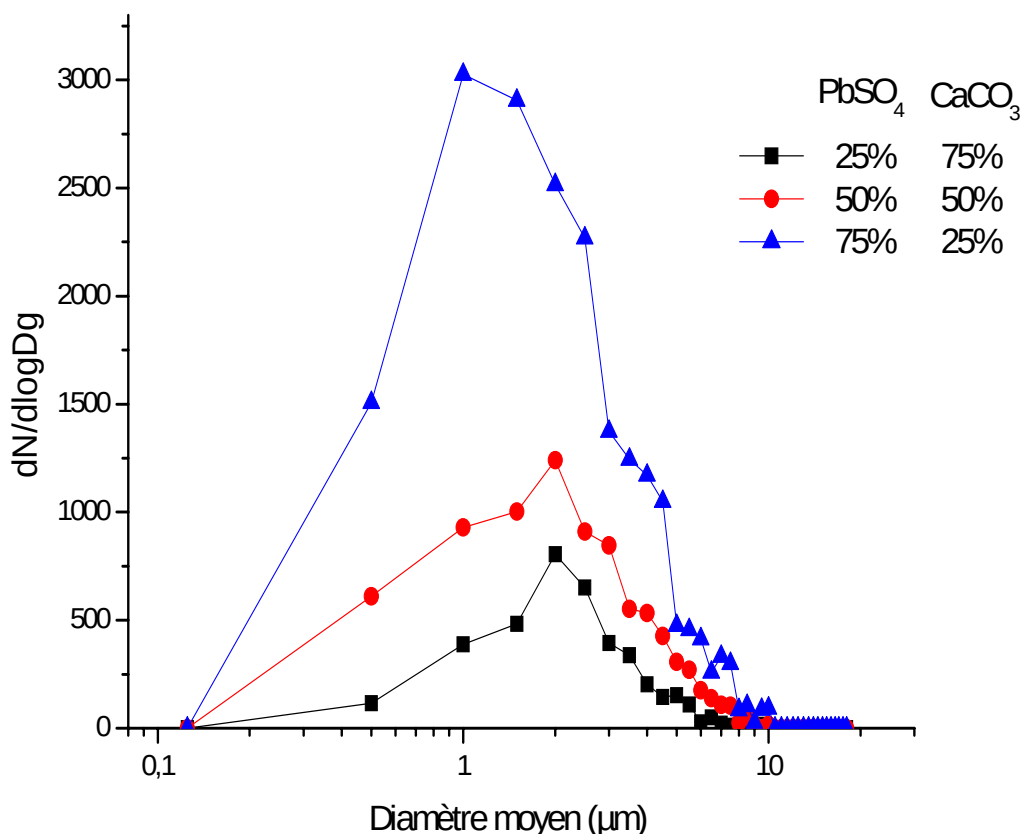


Figure V-14 : Distribution du diamètre géométrique moyen D_g de particules de CaCO_3 et PbSO_4 impactées dans le domaine des diamètres aérodynamiques Da 2,5-10 μm en fonction de la composition massique PbSO_4 et CaCO_3 dans la chambre de simulation. Le nombre de particules est comptabilisé à partir de trois images MEBE (électrons secondaires) de dimensions $500 \times 400 \mu\text{m}$.

Le diamètre géométrique (D_g) est réparti entre 0,5 et 8 μm ce qui correspond à un domaine plus large que celui calculé à partir du diamètre aérodynamique (Eq. V-3) et des densités ($\rho_p = 2,7 \text{ g/cm}^3$ pour CaCO_3 ; $\rho_p = 6,6 \text{ g/cm}^3$ pour PbSO_4). La sélection en taille par l'impacteur s'avère moins sélective que prévue. L'expérience N°1 (25 % de PbSO_4 et 75 % de CaCO_3 en masse) montre une distribution de D_g analogue à celle effectuée avec la calcite pure. L'ajout d'une proportion de PbSO_4 plus importante (expériences N°2 et 3) induit un accroissement du nombre total de particules et une contribution plus importante des particules de $D_g \sim 1 \mu\text{m}$. L'analyse d'images MEBE obtenues en électrons rétrodiffusés permet de différencier les contributions respectives de PbSO_4 et de CaCO_3 . L'intensité rétrodiffusée étant proportionnelle au nombre d'électrons des éléments, elle permet sans difficulté de distinguer les grains de PbSO_4 des grains de CaCO_3 . Par contre, la différenciation de CaCO_3 par rapport au support (Si) est plus difficile. Nous avons établi un système de couleurs dont la résultante est une coloration rose pour le PbSO_4 et bleu pour CaCO_3 sur un fond foncé (Si) (Figure V-15).

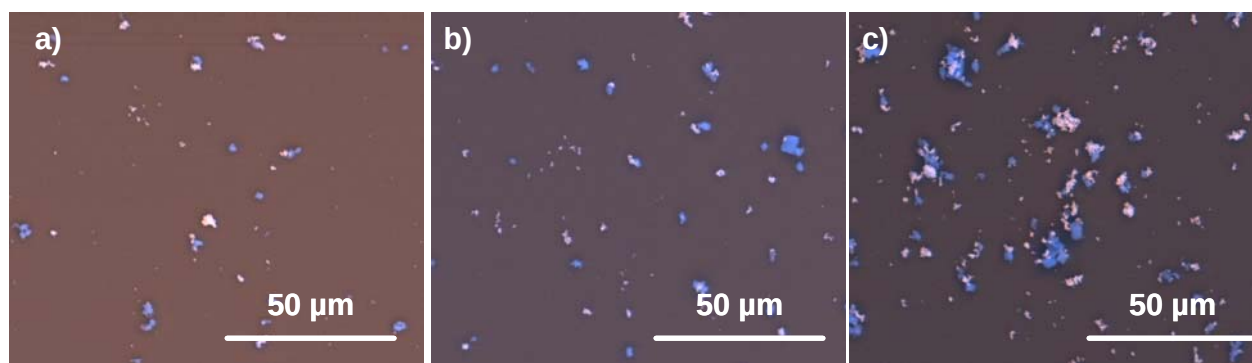


Figure V-15 : Images MEBE représentatives de particules de CaCO_3 (bleu) et de PbSO_4 (rose) d'un spot d'impaction dans le domaine des diamètres aérodynamiques $2,5\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$ en fonction de la composition massique $\text{PbSO}_4\text{-CaCO}_3$; a) 25-75% ; b) 50-50% ; c) 75-25%. Les images a, b et c sont une sélection d'images de dimensions $500\times 400\text{ }\mu\text{m}$.

Le nombre de particules CaCO_3 déterminé par analyse d'image est reporté sur la Figure V-16 en fonction de D_g pour les trois expériences décrites dans le Tableau V-2. A faible contribution de PbSO_4 , la distribution des particules de CaCO_3 est centrée autour de $2\text{ }\mu\text{m}$ alors que dans le cas de la calcite pure la distribution est centrée autour de $3\text{ }\mu\text{m}$. Une augmentation de la teneur en PbSO_4 engendre une élévation spectaculaire du nombre des particules de CaCO_3 avec une augmentation des particules fines $D_g \sim 0,5\text{ }\mu\text{m}$. Cette augmentation du nombre de particules de calcite (2309, 4649, 8687 particules) se produit alors que la quantité introduite diminue (75, 50, 25 %). Une même analyse pour les particules de PbSO_4 montre une distribution de D_g centrée autour de $1\text{ }\mu\text{m}$ (Figure V-16b). La quantité de particules (1876, 5109, 16690 particules) comptabilisées augmente normalement avec la composition en PbSO_4 des mélanges (25, 50, 75 %).

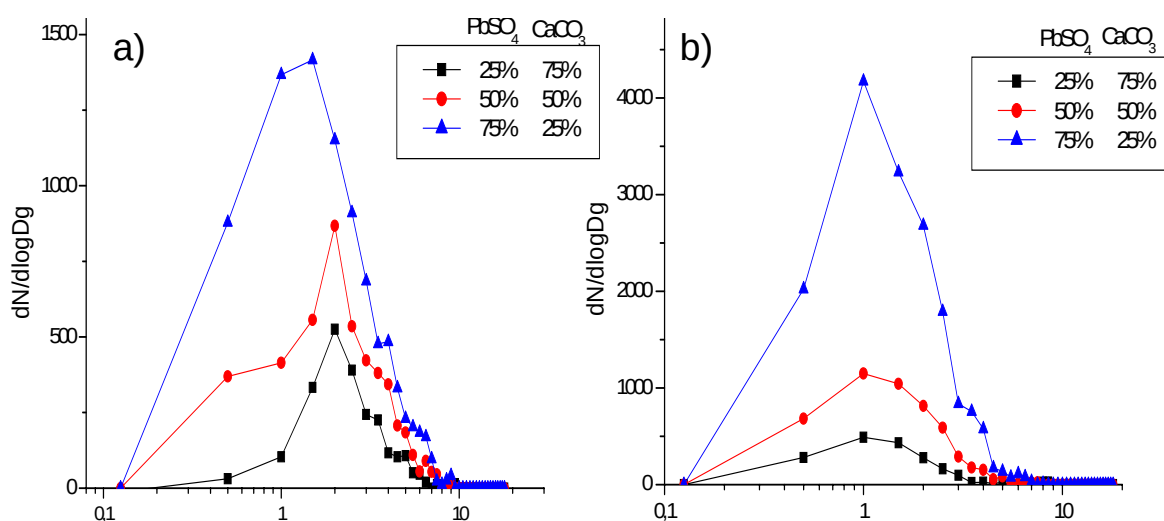


Figure V-16 . Distribution du diamètre géométrique moyen D_g de particules impactées dans le domaine des diamètres aérodynamiques D_a $2,5\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$ en fonction de la composition massique PbSO_4 et CaCO_3 dans la chambre de simulation. a) CaCO_3 ; b) PbSO_4 ; Le nombre de particules est comptabilisé à partir des images MEBE ($500\times 400\text{ }\mu\text{m}^2$).

Une observation visuelle des images MEBE (électrons rétrodiffusés) montre que les agrégats mixtes (PbSO_4 - CaCO_3) sont nombreux parmi les particules de PbSO_4 et CaCO_3 impactées séparément. Nous avons mis à profit une fonction du logiciel d'analyse d'image qui permet de comptabiliser les pixels communs aux deux types de particules. Les résultats de cette estimation montrent qu'au moins 30 % des particules PbSO_4 sont associées à au moins une particule de CaCO_3 .

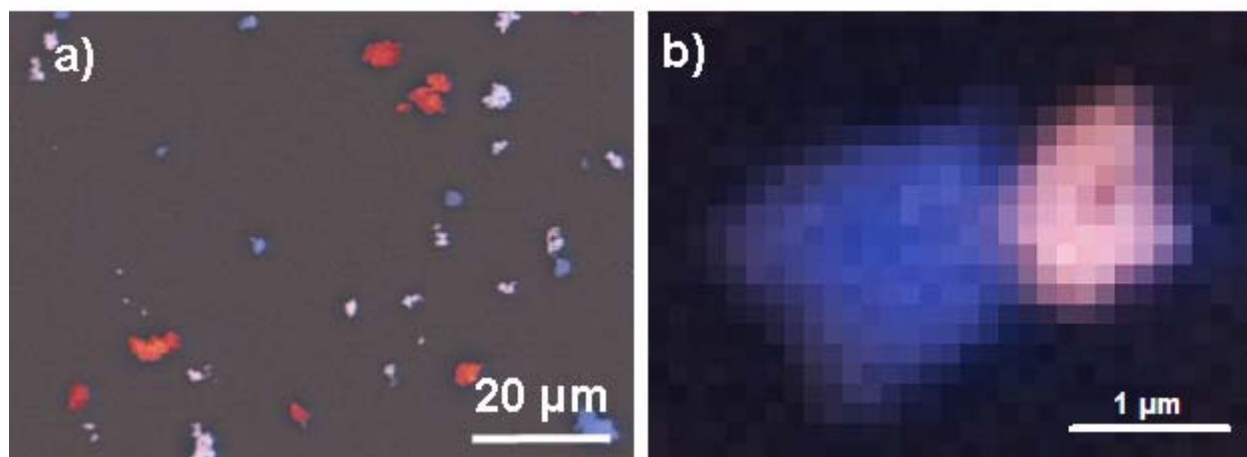


Figure V-17 : a) Images MEBE représentatives d'agglomérats de particules de CaCO_3 (bleu) et PbSO_4 (rose). Les agglomérats (rouge) représentent des agglomérats hétérogènes de PbSO_4 - CaCO_3 correspondant à l'image b), b) Image détaillée d'un agglomérat PbSO_4 - CaCO_3 .

Quelques agrégats de PbSO_4 - CaCO_3 caractéristiques ont été étudiés par les techniques de micro-imageries Raman, élémentaire (EDS) et TOF-S-SIMS. Les Figure V-18-19-20 correspondent respectivement aux imageries Raman, élémentaire (EDS) et TOF-S-SIMS d'un même agrégat de PbSO_4 - CaCO_3 collecté sous air sec dans la chambre de simulation d'aérosols. Les images Raman sont tout à fait en accord avec les images élémentaires qui caractérisent l'agrégat formé dans la chambre de simulation. L'imagerie TOF-S-SIMS montre une localisation des ions Pb^+ et Ca^+ plus dispersés sur la surface. Il est vraisemblable que la sensibilité du TOF-S-SIMS vis-à-vis de la couche analysée permet de détecter des impacts autour des particules.

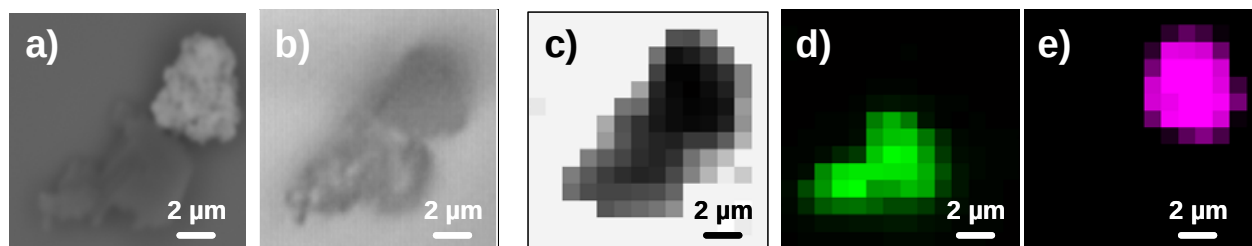


Figure V-18: Agrégat de 2 particules de PbSO_4 et CaCO_3 (HR $\sim 30\%$) ; a) Image en électrons rétrodiffusés, b) image optique ; c) image Raman du support de Si d) image Raman de CaCO_3 (vert) ; e) et image Raman de PbSO_4 (rose).

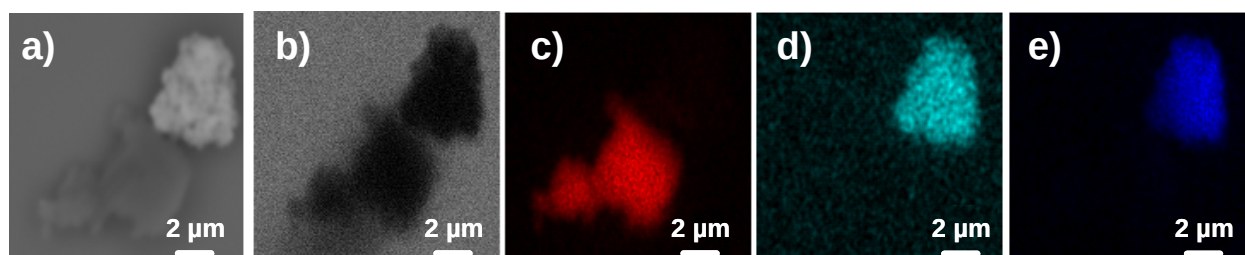


Figure V-19 : Agrégat de 2 particules de PbSO_4 et CaCO_3 (HR $\sim 30\%$) et a) Image en électrons rétrodiffusés ; b) Image X de Si ; c) image X de Ca ; d) image X de S ; e) image X de Pb.

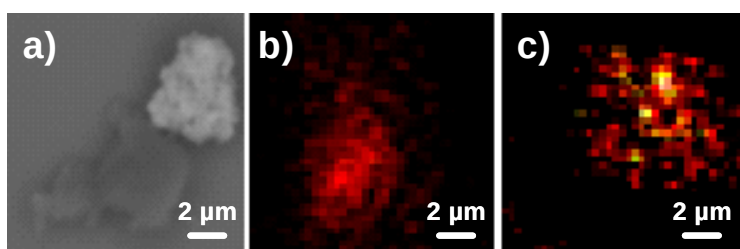


Figure V-20: Agrégat de 2 particules de PbSO_4 et CaCO_3 (HR $\sim 30\%$) ; a) Image en électrons rétrodiffusés ; b) image en ions secondaires en mode positif de Ca^+ (m/z 40) ; b) image en ions secondaires en mode positif de Pb^+ (m/z 208).

Les expériences du type 1, 2, 3 ont été mises en présence d'une humidité relative proche de la saturation (80 %). Des résultats analogues, à ceux obtenus en air sec (30%), ont été obtenus. Un exemple caractéristique est représenté Figure V-21 :

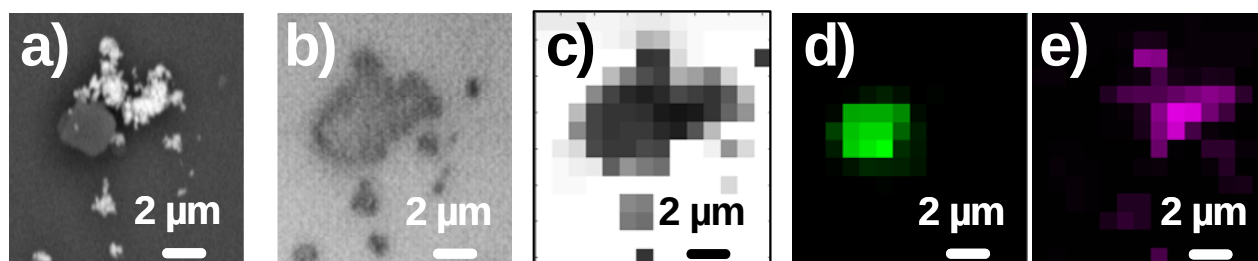


Figure V-21 : Agrégat de 2 particules de PbSO_4 et CaCO_3 exposé à une humidité relative de 80 % ; a) Image en électrons rétrodiffusés, b) image optique ; c) image Raman du support Si ; d) image Raman de CaCO_3 (vert) ; e) image Raman de PbSO_4 (rose).

Aucune réaction chimique n'est observée dans les agrégats PbSO_4 - CaCO_3 avec une humidité relative comprise entre 30 et 80 %. Ce résultat est en accord avec les études précédentes (chapitre V.2) par addition de monocristaux PbSO_4 sur une face $\{10\bar{1}4\}$ de CaCO_3 . Il était prévu de faire des injections d'un brouillard d'eau dans la chambre d'aérosols, pour simuler un apport d'hydrométéores. Malheureusement, l'introduction de fines gouttelettes d'eau par un aérogaphe provoque très rapidement la disparition des particules sur les supports d'impaction. Il est probable, d'après nos observations, que les agrégats se déposent sur les parois de la chambre avant leur collection.

3.3. Etude de la réactivité de micro-agrégats $\text{PbSO}_4/\text{CaCO}_3$ en présence d'eau.

La réaction entre micro-agrégats de PbSO_4 et CaCO_3 a été effectuée dans une chambre de réaction en conditions statiques. Les échantillons ont été préparés sur des supports de silicium par impaction des microparticules de PbSO_4 et CaCO_3 lesquelles sont mises en suspension dans la chambre d'aérosols dynamique dans les conditions optimales de formation d'agrégats. Cette chambre de réaction en conditions statiques est décrite dans le chapitre I.1.2.1. Elle permet non seulement de travailler sous HR contrôlée mais surtout de condenser une faible pellicule d'eau liquide à la surface des agrégats. En pratique, nous avons pu condenser une faible quantité d'eau d'une atmosphère d'humidité relative de 30 % par un abaissement de température des échantillons vers 7°C grâce à un dispositif Peltier. Des humidités relatives supérieures à 30 % entraînent des quantités d'eau trop élevées. Ce dispositif permet d'éviter un déplacement important des particules sur le support par une micro-injection d'eau. Les trois échantillons (N°1, 2, et 3) ont été préparés selon les conditions expérimentales du Tableau V-2, à température ambiante et air sec (HR 30 %). Ces échantillons ont été caractérisés précédemment (chapitre V.3.2) par micro-imagerie Raman, élémentaire (EDS) et TOF-SIMS.

Une fine pellicule d'eau est condensée sur les échantillons dans les conditions expérimentales exposée ci-dessus. La durée d'exposition à cette fine pellicule d'eau a été modulée entre 1 min et 6h. La déshydratation sous courant d'air sec après 1 min et 6 H de contact avec l'eau permet de stopper l'évolution de la réaction avant les analyses. Trois temps de contact ont été particulièrement étudiés 1 min, 10 min et 6h. Les particules des mêmes zones ($500 \times 400 \mu\text{m}^2$) de spots d'impaction ont été dénombrées par analyse automatisée des images MEBE en électrons secondaires et rétrodiffusés. Parmi les résultats des 9 images en

électrons rétrodiffusés, nous avons sélectionné 4 images représentant les micro-agrégats de PbSO_4 - CaCO_3 après 1 minute et 6h de contact (Figure V-22).

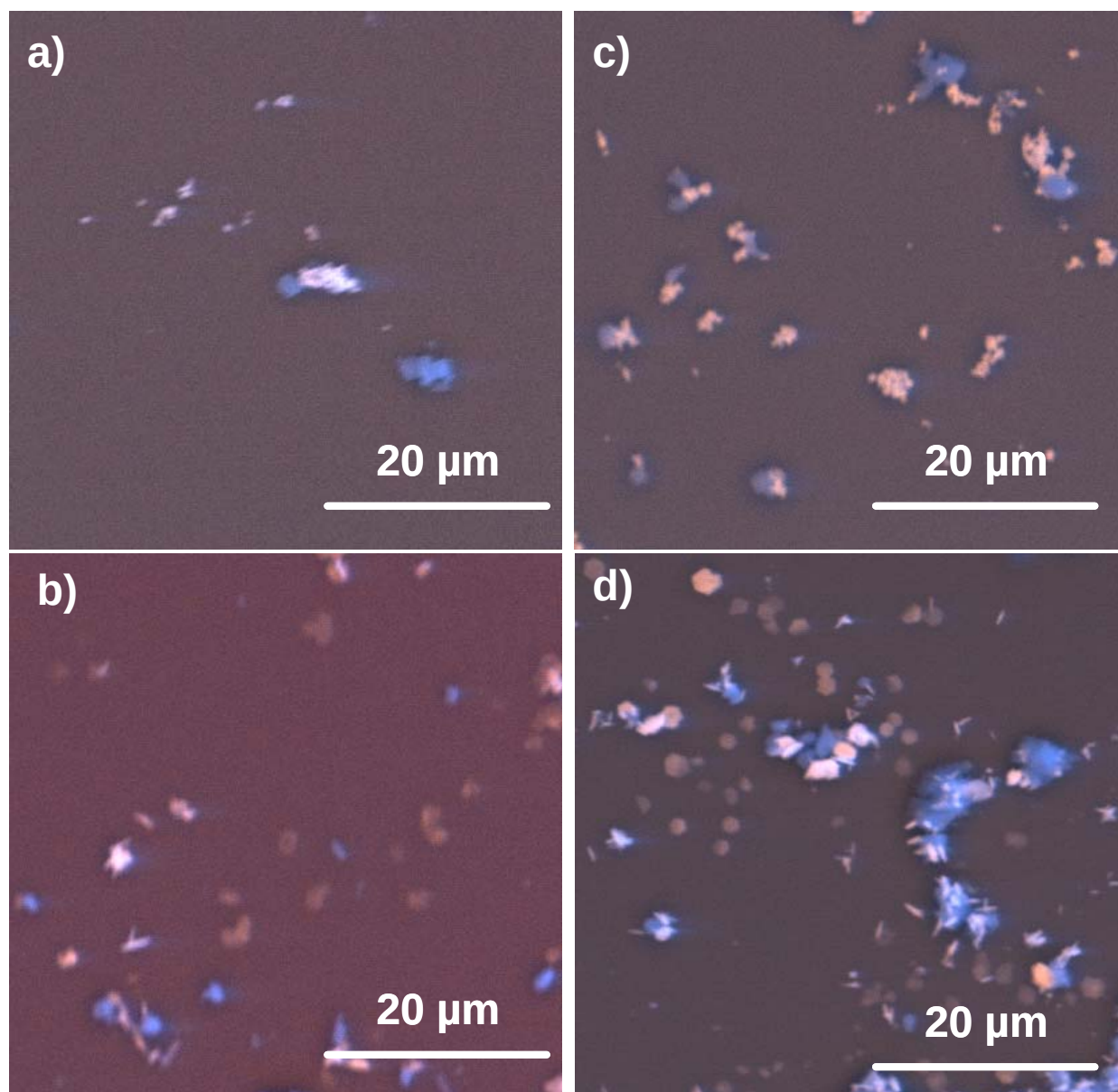


Figure V-22 : Zones sélectionnées des images MEBE ($500 \times 400 \mu\text{m}^2$) représentatives des particules contenant l'élément Ca (bleu) et l'élément Pb (rose) en fonction du temps de contact avec une pellicule d'eau. a) 25% PbSO_4 -75 % CaCO_3 temps de contact 1 minute ; b) 25% PbSO_4 -75% CaCO_3 temps de contact 6h ; c) 75% PbSO_4 – 25 % CaCO_3 temps de contact 1 minute ; d) 75% PbSO_4 – 25% CaCO_3 temps de contact 6h.

Après 1 minute de contact, les images MEBE sont identiques aux images effectuées sous air sec. Un temps de contact beaucoup plus long permet d'observer sur les 3 échantillons (N°1, 2, 3) des changements importants des morphologies des particules. Des palets hexagonaux contenant exclusivement du plomb (rose) sont observés en nombre important (Figure V-22).

Ces palets ont une morphologie similaire à celle des microcristaux de $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (Figure V-22). De fines aiguilles contenant exclusivement du calcium (bleu) sont observées également en grand nombre mais non présentées. La morphologie en aiguille est attribuée à des cristaux de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Le nombre total de particules par analyse d'images MEBE est reporté sur la Figure V-23 en fonction du diamètre géométrique moyen (D_g) pour 2 types d'expériences (n°1 : 25% PbSO_4 -75% CaCO_3 ; n°3 : 75% PbSO_4 -25% CaCO_3). Il est évident à la vue de l'intégration de chacune des courbes (Figure V-23) que les proportions PbSO_4 - CaCO_3 introduites dans la chambre d'aérosols sont très différentes du nombre de particules comptabilisé dans les spots d'impaction qui apparaissent beaucoup plus chargé en PbSO_4 .

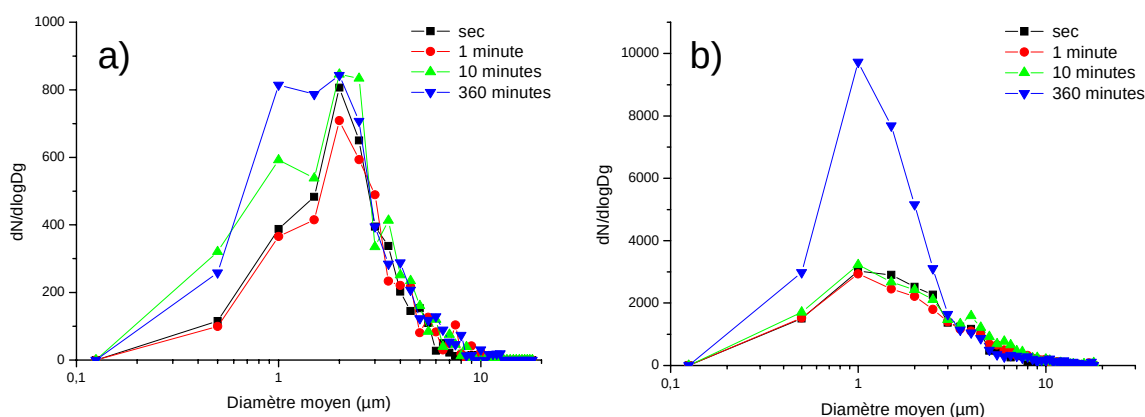


Figure V-23: Distribution du diamètre géométrique moyen D_g de particules de PbSO_4 et CaCO_3 en fonction du temps de contact avec la pellicule d'eau. a) 25% PbSO_4 - 75% CaCO_3 ; b) 75 % PbSO_4 - 25 % CaCO_3 .

Ainsi sur la Figure V-16.b, pour une composition avant impaction de 25% PbSO_4 -75% CaCO_3 , le nombre total de particules de PbSO_4 est de 1876 lequel est inférieur à celui de la calcite qui est de 2309 particules. Après un temps de contact avec l'eau de 6h, le dénombrement total des particules (Figure V-23.a) montre un accroissement important des particules fines (1 μm). Dans l'expérience N°3 (75% PbSO_4 -25% CaCO_3 , Figure V-16) on comptabilise, avant réaction, un nombre total de particules de PbSO_4 (16690) 2 fois supérieur à celui de CaCO_3 (8687). Après un temps de contact de 6h, un accroissement spectaculaire du nombre de particules de 1 μm est détecté comme le montre la Figure V-23.b.

Des cartographies Raman ont été enregistrées pour un nombre important d'agrégats, après un temps de contact de 1 min, 10 min et 6h. A partir de l'analyse MCR des spectres de pixels de la totalité des cartographies Raman, nous avons extrait 6 spectres Raman. Ces spectres ont été attribués aux espèces Si, CaCO_3 , PbSO_4 , PbCO_3 , $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ par

comparaison avec les spectres de référence. Un exemple caractéristique d'image Raman représentant l'ensemble des phénomènes obtenus sur un agrégat est présenté sur la Figure V-24.

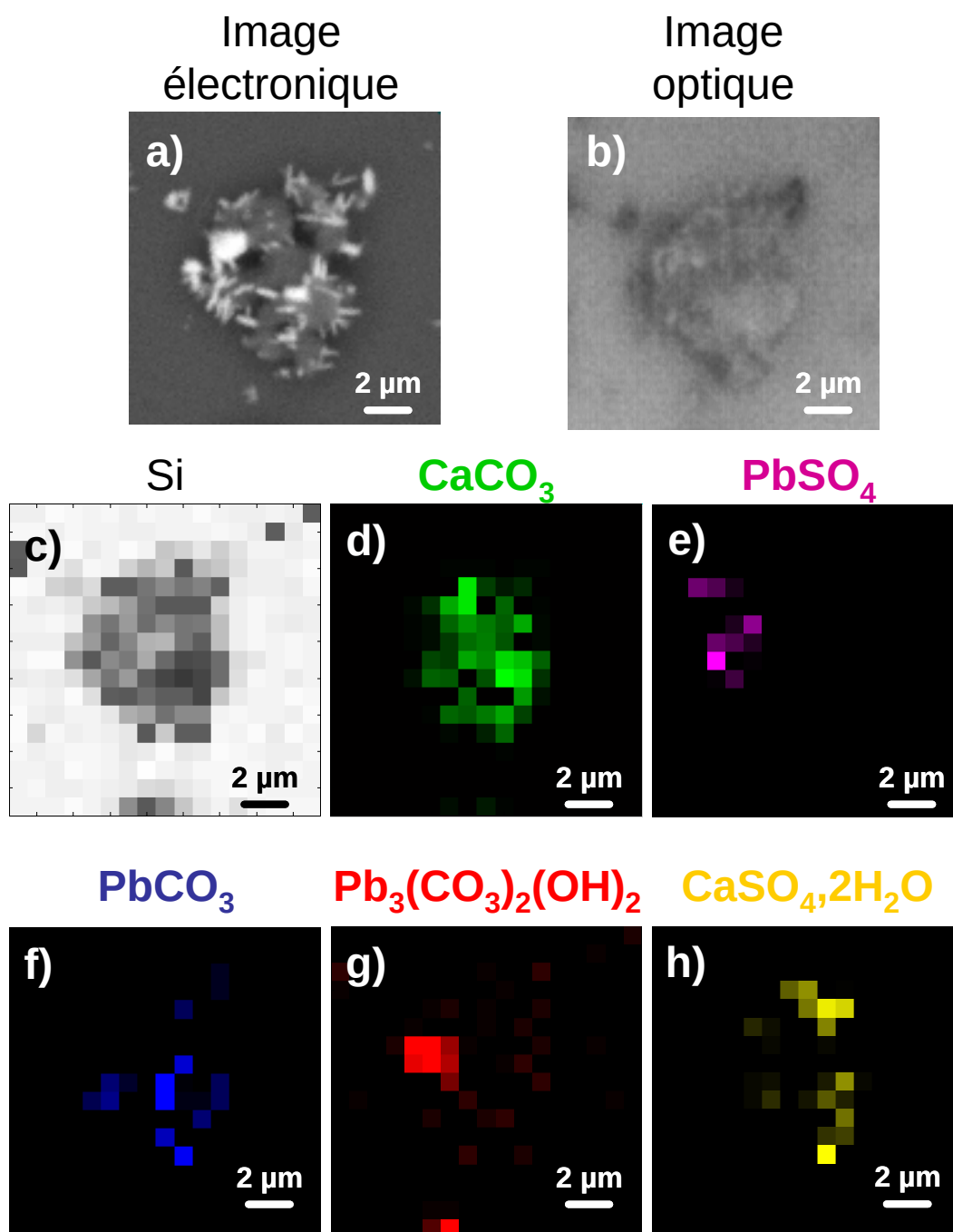


Figure V-24 : Agrégat de particules de PbSO_4 et CaCO_3 après condensation d'une fine pellicule d'eau en surface ; a) Images en électrons rétrodiffusés ; b) image optique x 100 et images Raman ; c) du support Si ; d) CaCO_3 (vert) ; e) PbSO_4 (mauve) ; f) PbCO_3 (bleu) ; g) $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (rouge) ; h) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (jaune).

L'analyse de l'extrême surface de l'agrégat par imagerie TOF S-SIMS révèle une répartition homogène des ions Ca^+ en surface de la totalité de l'agrégat alors que Pb^+ n'est pas détecté (Figure V-25).

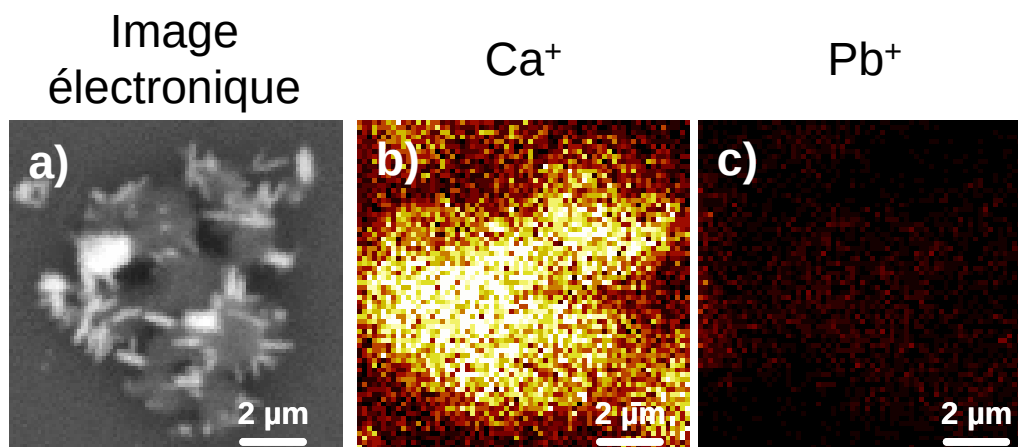


Figure V-25: Images en électrons rétrodiffusés et en ions secondaires en mode positif de Ca^+ (m/z 40), Pb^+ (m/z 208) de la surface d'un agrégat de particules de PbSO_4 et CaCO_3 après condensation d'une fine pellicule d'eau en surface pendant 360 minutes.

Nous interprétons cette apparente contradiction entre les résultats Raman et TOF S-SIMS comme suit : le dépôt d'une fine pellicule d'eau sur l'agrégat entraîne la solubilisation de CaSO_4 qui se forme dans la réaction. La déshydratation jusqu'à siccité entraîne la cristallisation en aiguilles de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mais laisse vraisemblablement une faible pellicule de CaSO_4 recouvrant la totalité de l'agrégat. La résolution en profondeur de la microspectrométrie Raman ($\sim 2 \mu\text{m}$) n'est pas sensible à cette fine couche d'un composé transparent et ne détecte que les cristaux d'épaisseur supérieure à $1 \mu\text{m}$. L'extrême sensibilité de la technique TOF S-SIMS à la surface extrême (~ 1 monocouche atomique) détecte ce faible recouvrement et masque les autres contributions.

4. Conclusions

Une chambre de simulation d'aérosols a été mise au point pour mettre en suspension dans un air turbulent d'humidité relative contrôlée des microparticules ($\sim 2 \mu\text{m}$) de PbSO_4 (anglésite) et des microparticules ($\sim 8 \mu\text{m}$) de CaCO_3 (calcite). L'aérosol formé dans la chambre est représentatif d'un aérosol de pollution au plomb (PbSO_4) avec un composant majeur des poussières minérales atmosphériques : la calcite. La ségrégation en taille des particules d'aérosols selon leur diamètre aérodynamique (Da) et leur impaction a permis de collecter de la matière particulaire PM_{10} ($2,5 < \text{Da} < 10 \mu\text{m}$) et $\text{PM}_{2,5}$ ($1 < \text{Da} < 2,5$). La

présence majeure d'agrégats de particules de PbSO_4 – CaCO_3 est démontrée dans la fraction PM_{10} par analyse d'images automatisées MEBE ainsi que par imagerie Raman, imagerie d'émission X et imagerie TOF-S-SIMS. Les caractéristiques de taille géométrique et de morphologie sont comparables à des agrégats PbSO_4 - CaCO_3 de taille micrométrique observés dans des particules d'aérosols (PM_{10}) collectées par impaction dans l'environnement d'une usine de production de plomb et de zinc.

Pour des humidités relatives comprises entre 30 et 80 % de l'air dans la chambre de simulation aucune réaction chimique n'est observée dans les agrégats PbSO_4 - CaCO_3 comme le montre les résultats des imageries Raman et TOF-S-SIMS. Par contre, quand une faible pellicule d'eau est condensée sur les particules impactées, des réactions chimiques intra-agrégats se développent en produisant majoritairement des particules d'hydrocerussite ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) et de fines aiguilles de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La progression des réactions chimiques a été analysée par imagerie Raman et TOF-S-SIMS au niveau des agrégats individuels.

Les processus d'interaction et de réaction entre microcristaux de PbSO_4 et la face $\{10\bar{1}4\}$ d'un cristal de calcite ont été identifiés par microscopie MEBE et imagerie Raman. La relative forte carbonatation des microcristaux de l'anglésite (PbSO_4) en hydrocerussite ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) et cerussite (PbCO_3) en présence d'une mince particule d'eau est expliquée par un faible recouvrement d'un précipité de surface de PbCO_3 à l'interface eau-calcite. Cette couche est perméable à la migration des ions CO_3^{2-} et HCO_3^- vers les ions Pb^{2+} libérés par l'anglésite.

Références bibliographiques

- (1) Dumat, C. Les métaux et leur impact environnemental. Le plomb.: Pau, 2003; pp 20.
- (2) Dumat, C. Maîtriser le risque lié aux substances chimiques Lettre de l'APESA, 2005.
- (3) Batonneau, Y.; Bremard, C.; Gengembre, L.; Laureyns, J.; Le Maguer, A. et al. Speciation of PM10 Sources of Airborne Nonferrous Metals within the 3-km Zone of Lead/Zinc Smelters. *Environmental Science and Technology* **2004**, 38, 5281-5289.
- (4) Spear, T. M.; Svee, W.; Vincent, J. H.; Stanisich, N. Chemical speciation of lead dust associated with primary lead smelting. *Environmental health perspectives* **1998**, 106, 565-571.
- (5) Ohmsen, G. S. Characterization of fugitive material within a primary lead smelter. *Journal of the Air & Waste Management Association (1995)* **2001**, 51, 1443-1451.
- (6) van Alphen, M. Atmospheric heavy metal deposition plumes adjacent to a primary lead-zinc smelter. *The Science of the total environment* **1999**, 236, 119-134.
- (7) Batonneau, Y.; Sobanska, S.; Laureyns, J.; Bremard, C. Confocal Microprobe Raman Imaging of Urban Tropospheric Aerosol Particles. *Environmental Science and Technology* **2006**, 40, 1300-1306.
- (8) Pierrard, J.-C.; Rimbault, J.; Aplincourt, M. Experimental study and modelling of lead solubility as a function of pH in mixtures of ground waters and cement waters. *Water Research* **2002**, 36, 879-890.
- (9) <http://webmineral.com/>.
- (10) Dawson, P.; Hargreave, M. M.; Wilkinson, G. R. Polarized IR reflection, absorption and laser Raman studies on a single crystal of barium sulfate. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1977**, 33A, 83-93.
- (11) Martens, W. N.; Rintoul, L.; Klopogge, J. T.; Frost, R. L. Single crystal Raman spectroscopy of cerussite. *American Mineralogist* **2004**, 89, 352-358.
- (12) Gebeyehu, M.; Bostroem, K. The synthesis of hydrocerussite. *Geologiska Foereningsens i Stockholm Foerhandlingar* **1988**, 110, 67-68.
- (13) Smith, R. M.; Martel, A. E. *Cristal stability constants*; Plenum press: New-York, 1989; 256.
- (14) Brooker, M. H.; Sunder, S.; Taylor, P.; Lopata, V. J. Infrared and Raman spectra and x-ray diffraction studies of solid lead(II) carbonates. *Canadian Journal of Chemistry* **1983**, 61, 494-502.
- (15) Frost, R. L.; Martens, W.; Klopogge, J. T.; Ding, Z. Raman spectroscopy of selected lead minerals of environmental significance. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2003**, 59A, 2705-2711.
- (16) Frost, R. L.; Klopogge, J. T.; Williams, P. A. Raman spectroscopy of lead sulphate - carbonate minerals - implications for hydrogen bonding. *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie* **2003**, 12, 529-542.
- (17) Batonneau, Y. Approche physico-chimique des pollutions atmosphériques engendrées par la production pyrometallurgique de plomb et de zinc: Lille, 2002.
- (18) Franke, W.; Lenk, K.; Ittyachen; M. A.; Pillai, K. M. The morphology of cerussite lead carbonate grown in silica gel and under hydrothermal conditions. *Journal of Crystal Growth* **1981**, 51, 309-313.
- (19) Godelitsas, A.; Astilleros, J. M.; Hallam, K.; Harissopoulos, S.; Putnis, A. Interaction of Calcium Carbonates with Lead in Aqueous Solutions. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37, 3351-3360.
- (20) Falgayrac, G.; Sobanska, S.; Laureyns, J.; Bremard, C. Heterogeneous chemistry between PbSO₄ and calcite microparticles using Raman microimaging.

- Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2006**, 64A, 1095-1101.
- (21) Taylor, P.; Vincent, J. L. Stability and solubility relationships between some solids in the system PbO-CO₂-H₂O. *Can. J. Chem* **1984**, 62, 395.
 - (22) Sturchio, N. C.; Chiarello, R. P.; Cheng, L.; Lyman, P. F.; Bedzyk, M. J. et al. Lead adsorption at the calcite-water interface: synchrotron X-ray standing wave and X-ray reflectivity studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1997**, 61, 251-263.
 - (23) Rouff, A. A.; Elzinga, E. J.; Reeder, R. J.; Fisher, N. S. X-ray Absorption Spectroscopic Evidence for the Formation of Pb(II) Inner-Sphere Adsorption Complexes and Precipitates at the Calcite-Water Interface. *Environmental Science and Technology* **2004**, 38, 1700-1707.
 - (24) Rohrer, F.; Bohn, B.; Brauers, T.; Bruening, D.; Johnen, F. J. et al. Characterisation of the photolytic HONO-source in the atmosphere simulation chamber SAPHIR. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2005**, 5, 2189-2201.
 - (25) Zador, J.; Turanyi, T.; Wirtz, K.; Pilling, M. J. Measurement and investigation of chamber radical sources in the European Photoreactor (EUPHORE). *Journal of Atmospheric Chemistry* **2006**, 55, 147-166.
 - (26) Stetzer, O.; Mohler, O.; Wagner, R.; Benz, S.; Saathoff, H. et al. Homogeneous nucleation rates of nitric acid dihydrate (NAD) at simulated stratospheric conditions - Part I: experimental results. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2006**, 6, 3023-3033.
 - (27) Fisseha, R.; Dommen, J.; Sax, M.; Paulsen, D.; Kalberer, M. et al. Identification of Organic Acids in Secondary Organic Aerosol and the Corresponding Gas Phase from Chamber Experiments. *Analytical Chemistry* **2004**, 76, 6535-6540.
 - (28) Crowley, J. Ice, Dust and Heterogeneous Processes in the Free and Upper Troposphere. In *The 1st French-German Summer School: Aerosol, heterogeneous chemistry*: Ile d'Oléron, 2004.
 - (29) Gill, T. E.; Zobeck, T. M.; Stout, J. E. Technologies for laboratory generation of dust from geological materials. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, 132, 1-13.
 - (30) Haddrell, A. E.; Feng, X.; Nassar, R.; Bogan, M. J.; Agnes, G. R. Off-line LDI-TOF-MS monitoring of simultaneous inorganic and organic reactions on particles levitated in a laboratory environment. *Journal of Aerosol Science* **2005**, 36, 521-533.
 - (31) Colberg, C. A.; Krieger, U. K.; Peter, T. Morphological investigations of single levitated H₂SO₄/NH₃/H₂O aerosol particles during deliquescence/efflorescence experiments. *Journal of Physical Chemistry A* **2004**, 108, 2700-2709.
 - (32) Leisner, T. Laboratory experiments on single levitated aerosol particles. *Advanced Series in Physical Chemistry* **2003**, 13, 239-260.
 - (33) Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. N. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*, 1999; 1040 pp.
 - (34) Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 1998; 1326 pp.
 - (35) Van Ham, R. Molecular speciation using Static Secondary Ion Mass Spectroscopy (S-SIMS): Methodology and Application. In *Chemistry*; Universiteit Antwerpen: Antwerpen, 2002; pp 313.

Chapitre VI

Capture de HNO_3 en gaz trace par les agrégats de particules de PbSO_4 - CaCO_3

La concentration des traces de HNO₃ gaz dans l'atmosphère est de l'ordre de 10 à 20 ppb (10⁻⁹)¹. L'acide nitrique, HNO₃, est le produit d'oxydation ultime des émissions primaires d'oxyde d'azote NO_x (x=1, 2) provenant principalement des gaz d'échappement des automobiles. Les mécanismes qui conduisent les NO_x à HNO₃ sont chimiques et photochimiques. Ils ont été abondamment décrits dans la littérature²⁻⁴.

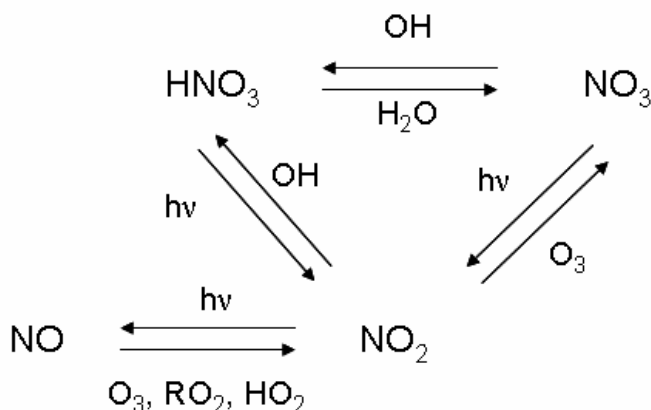
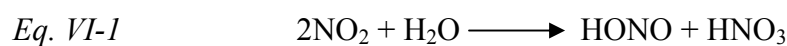


Figure VI-1 : Processus chimiques et photochimiques de production de HNO₃ (g) dans l'atmosphère.

D'autres mécanismes font intervenir des molécules d'eau⁵:



Il est connu que les traces de HNO₃ gaz réagissent avec les poussières minérales de l'atmosphère et les aérosols marins pour donner des nitrates minéraux : Ca(NO₃)₂, NaNO₃, NH₄NO₃... Les nitrates constituent des puits pour les NO_x atmosphériques. Les réactions les plus décrites dans la littérature récente sont celles qui mettent en jeu des sections de capture élevées CaCO₃ (calcite), CaMg(CO₃)₂ (dolomite), et NaCl (sel marin)⁶. Après avoir étudié les interactions et la chimie hétérogène des agrégats PbSO₄-CaCO₃ en présence d'eau, nous avons entrepris l'étude de la capture de HNO₃ en gaz trace par les agrégats PbSO₄-CaCO₃ dans une chambre de réaction dans des conditions statiques.

Les techniques analytiques utilisées sont l'imagerie Raman et la microscopie MEBE. L'objectif affiché de cette étude de laboratoire est la synergie entre CaCO₃ et PbSO₄ dans la formation de nitrates particuliers par HNO₃ dans un air pollué par des poussières de PbSO₄.

Tout d'abord, des microparticules de calcite ont été exposées dans la chambre de simulation dans des conditions statiques à une tension de vapeur de HNO_3 de 2 ppm (2.10^{-6} M), à température ambiante (20°C) et à une humidité relative de 40 %. Le HNO_3 gazeux est introduit dans la chambre par un courant d'air sec à partir d'une solution concentrée d'acide nitrique. Les cartographies Raman des particules ont été enregistrées pour différents temps d'exposition. Le traitement MCR de l'ensemble des spectres Raman de pixels de toutes les cartographies Raman enregistrées sur le système, met en évidence deux spectres Raman avec un très bon accord expérience-simulation (RRSSQ $\sim 3\%$). La comparaison de ces spectres avec les bibliothèques de spectres Raman de référence (Figure VI-2) montre que ces deux spectres sont représentatifs de CaCO_3 (calcite) et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ déliquescent. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ anhydre présente une bande Raman intense à 1066 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation ν_1 de NO_3^- dans la structure cubique du cristal de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ($\text{Pa}\bar{3}$, T_h^6). $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ anhydre est très hygroscopique et se transforme rapidement à l'air ambiant en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ avec une bande caractéristique à 1052 cm^{-1} ($\nu_1 \text{NO}_3^-$).

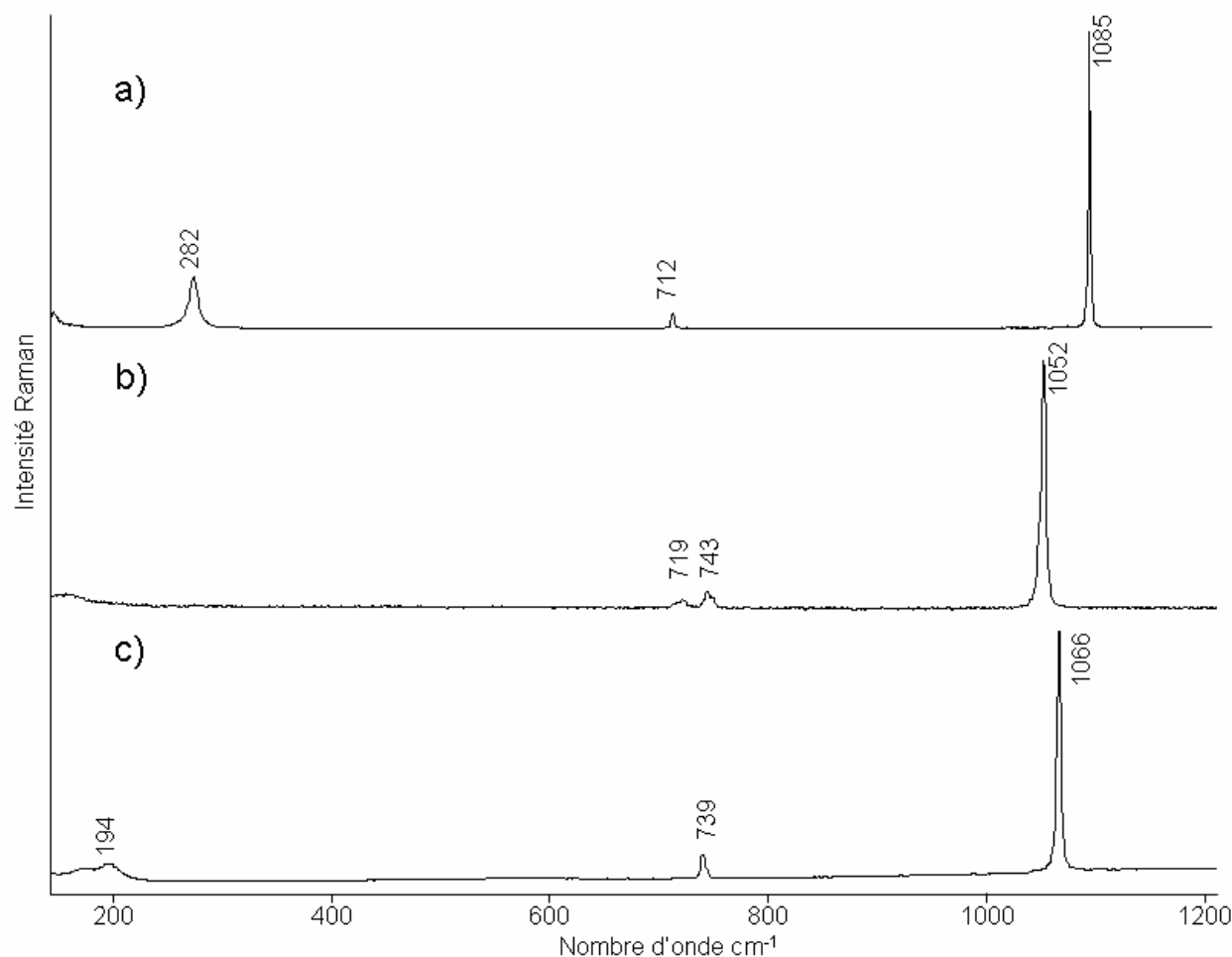


Figure VI-2 : Spectres Raman de référence : a) CaCO_3 ; b) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; c) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Des images Raman ont été choisies (Figure VI-3) pour représenter l'évolution d'une particule de calcite en fonction du temps d'exposition à 2 ppm de HNO₃ gaz. On observe la formation progressive d'une goutte déliquescente de Ca(NO₃)₂ autour du grain de calcite. À partir d'une humidité relative de 18%, à 20°C, Ca(NO₃)₂ s'hydrate spontanément ⁷.

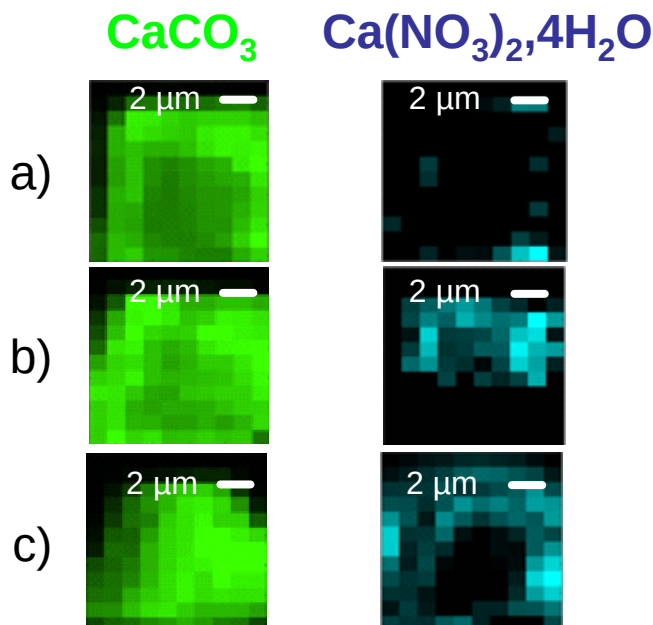


Figure VI-3 : Images Raman de l'évolution d'une particule de calcite en fonction du temps d'exposition à HNO₃(g), T = 20°C et HR = 40 % : a) après 2 min d'exposition ; b) après 10 min d'exposition ; c) après 60 min d'exposition.

Ces résultats de microspectrométrie Raman sont en total accord avec les travaux antérieurs par microscopies AFM, électronique, imagerie d'émission X ^{1,8-10} qui montrent la formation de gouttelettes de Ca(NO₃)₂.4H₂O autour des particules de CaCO₃ suivant la réaction :

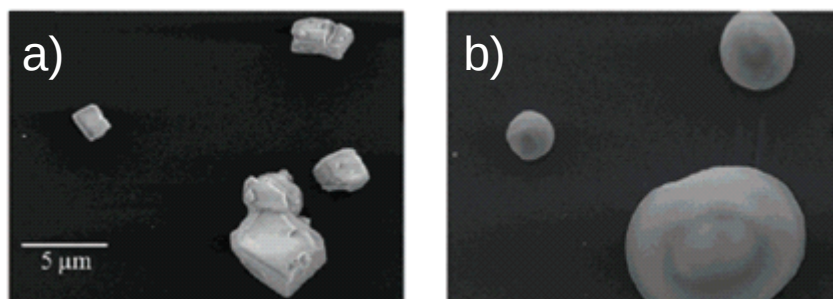


Figure VI-4 : Image MEB de particules de CaCO₃ exposées à HNO₃ gaz, d'après Krueger et al 2003 ¹⁰. a) avant exposition ; b) après exposition.

Des particules de PbSO₄ ont été exposées à HNO₃ gaz (2 ppm) dans des conditions expérimentales analogues à l'expérience précédente mais pour des temps d'exposition beaucoup plus longs (environ 5h). Cinq cartographies Raman ont été réalisées et après traitement MCR de la totalité des 720 spectres Raman de pixels, deux spectres Raman ont été résolus (RRSSQ ~ 3 %). Ces spectres sont facilement identifiés et attribués à PbSO₄ (anglésite) et Pb(NO₃)₂ (Figure VI-5).

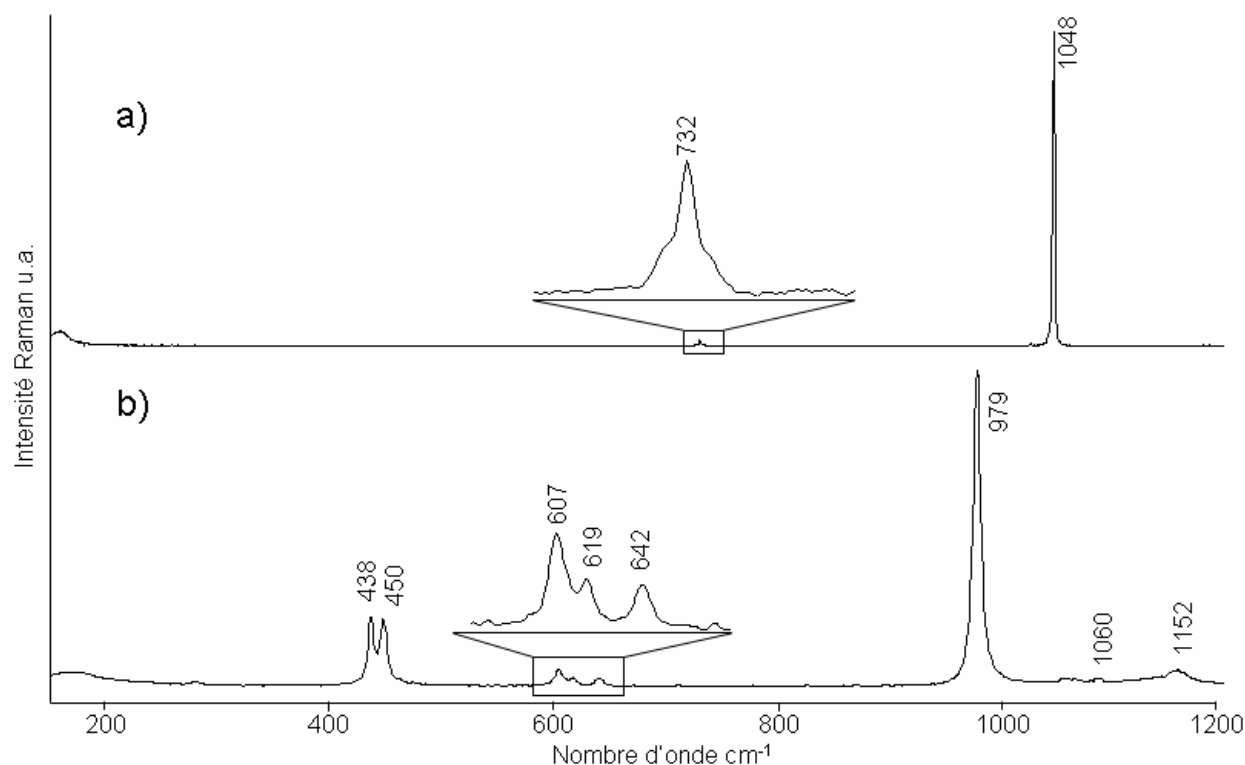


Figure VI-5 : Spectres Raman extraits par la procédure multivariée MCR (RRSSQ ~ 3 %) ; a) Pb(NO₃)₂ ; b) PbSO₄.

La Figure VI-6 représente l'imagerie Raman d'une particule de PbSO₄ après 5 heures d'exposition à HNO₃ gaz. La quantité formée de Pb(NO₃)₂ est relativement faible par rapport à la quantité formée de Ca(NO₃)₂.4H₂O dans les mêmes conditions expérimentales. La conversion de PbSO₄ en Pb(NO₃)₂ s'effectue selon la réaction :



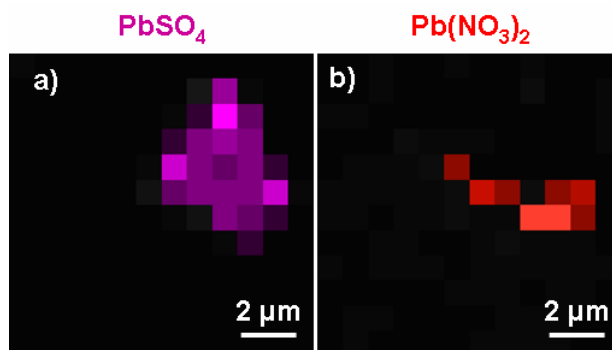


Figure VI-6: Images Raman d'une particule de PbSO_4 après 5h d'exposition à 2 ppm de $\text{HNO}_3(\text{g})$, $T = 20^\circ\text{C}$ et $\text{HR} = 40\%$.

L'effet de la synergie de PbSO_4 - CaCO_3 dans la nitration de particules de PbSO_4 par HNO_3 a été évalué en exposant une particule de PbSO_4 déposée sur la face $\{10\bar{1}4\}$ d'un cristal de calcite à HNO_3 gaz (2 ppm) dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus. 6 cartographies Raman ont été réalisées à différents temps d'exposition. Après traitement MCR de la totalité des spectres de pixels, cinq spectres Raman sont extraits (RRSSQ $\sim 4\%$). Les 5 spectres sont attribués à CaCO_3 , PbSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les images Raman résultantes sont présentées dans la Figure VI-7.

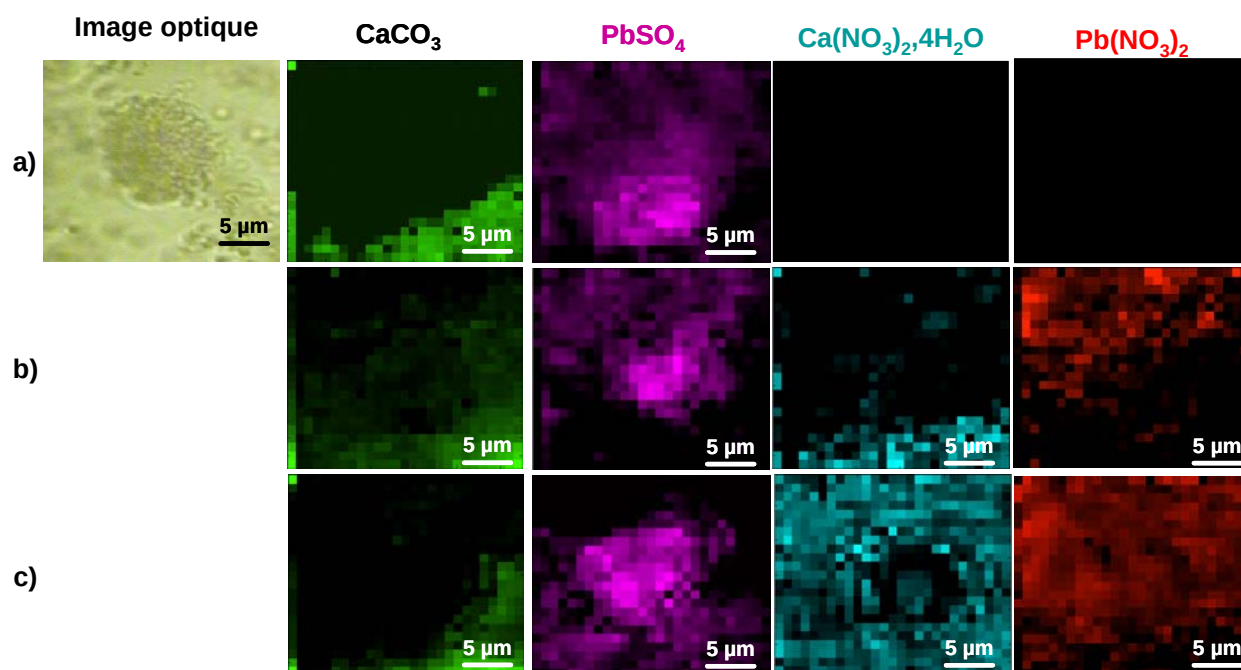


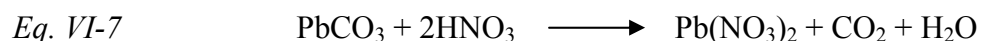
Figure VI-7 : Images optiques et Raman de l'évolution d'un agrégat de PbSO_4 - CaCO_3 en fonction du temps d'exposition à $\text{HNO}_3(\text{g})$ (2ppm, $T = 20^\circ\text{C}$ et $\text{HR} = 40\%$) ; a) avant exposition ; b) après 5 min d'exposition ; c) après 35 min d'exposition.

Comme prévu par rapport aux résultats de l'exposition de CaCO_3 à HNO_3 gaz, dès 5 minutes de contact, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est mis en évidence à la surface de la calcite. Alors que la

présence de Pb(NO₃)₂ par exposition de PbSO₄ à HNO₃ n'est visible qu'après 5h de contact, la présence de calcite accélère le processus de nitration de PbSO₄ qui est visible dès 5 min de contact (Figure VI-7.a). Il est probable que la formation rapide de Ca(NO₃)₂.4H₂O apporte de l'eau à l'interface entre les deux solides. La formation de cerussite (PbCO₃) ou d'hydrocerussite (Pb₃(CO₃)₂(OH)₂) est alors possible :



La nitration de PbCO₃ est probablement plus facile



Toutefois il n'est pas à exclure que la consommation rapide de H₂SO₄, formé par l'équation Eq. VI-5, en présence de CaCO₃ accélère la nitration de PbSO₄ (Eq. VI-8).



Ce comportement montre un processus concerté entre CaCO₃ et PbSO₄ vis-à-vis du comportement envers HNO₃ en gaz trace.

Références bibliographiques

- (1) Hanisch, F.; Crowley, J. N. Heterogeneous reactivity of gaseous nitric acid on Al_2O_3 , CaCO_3 , and atmospheric dust samples: A Knudsen cell study. *Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105*, 3096-3106.
- (2) Grassian, V. H. Chemical Reactions of Nitrogen Oxides on the Surface of Oxide, Carbonate, Soot, and Mineral Dust Particles: Implications for the Chemical Balance of the Troposphere. *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 860-877.
- (3) Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 1998; 1326 pp.
- (4) Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. N. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*, 1999; 1040 pp.
- (5) Mogili, P. K.; Kleiber, P. D.; Young, M. A.; Grassian, V. H. N_2O_5 hydrolysis on the components of mineral dust and sea salt aerosol: Comparison study in an environmental aerosol reaction chamber. *Atmospheric Environment* **2006**, *40*, 7401-7408.
- (6) Gibson, E. R.; Hudson, P. K.; Grassian, V. H. Physicochemical Properties of Nitrate Aerosols: Implications for the Atmosphere. *Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 11785-11799.
- (7) Tang, I. N.; Fung, K. H. Hydration and Raman scattering studies of levitated microparticles: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. *Journal of Chemical Physics* **1997**, *106*, 1653-1660.
- (8) Underwood, G. M.; Song, C. H.; Phadnis, M.; Carmichael, G. R.; Grassian, V. H. Heterogeneous reactions of NO_2 and HNO_3 on oxides and mineral dust: a combined laboratory and modeling study. *Journal of Geophysical Research, [Atmospheres]* **2001**, *106*, 18055-18066.
- (9) Krueger, B. J.; Ross, J. L.; Grassian, V. H. Formation of Microcrystals, Micropuddles, and Other Spatial Inhomogenities in Surface Reactions under Ambient Conditions: An Atomic Force Microscopy Study of Water and Nitric Acid Adsorption on $\text{MgO}(100)$ and $\text{CaCO}_3(10.\text{hivn}.14)$. *Langmuir* **2005**, *21*, 8793-8801.
- (10) Krueger, B. J.; Grassian, V. H.; Iedema, M. J.; Cowin, J. P.; Laskin, A. Probing Heterogeneous Chemistry of Individual Atmospheric Particles Using Scanning Electron Microscopy and Energy-Dispersive X-ray Analysis. *Analytical Chemistry* **2003**, *75*, 5170-5179.

Conclusions générales et perspectives

L'analyse bibliographique aussi complète que possible (chapitre II) des interactions des ions des métaux traces avec la calcite en milieux aqueux a mis en évidence un manque de connaissances sur les mécanismes d'interaction et de la chimie des particules de sels métalliques avec des microcristaux de calcite, surtout au niveau de la particule individuelle et par des techniques *in situ*. Les nombreuses publications parues dans le domaine sont motivées par les applications évidentes dans le transfert et la rétention des pollutions métalliques des eaux continentales et marines (chapitre II). L'application affichée de ce travail pour une contribution à la connaissance de la formation des aérosols de pollution par les métaux dans la troposphère a motivé le travail de thèse, elle a été détaillée dans l'introduction. Les conditions expérimentales utilisées, développées dans le chapitre I, ont été très différentes des conditions expérimentales employées dans les travaux antérieurs (solutions diluées). Les résultats des études des interactions de particules de sulfates de plomb, de zinc et de cadmium avec des microcristaux de calcite par l'imagerie Raman automatisée, l'imagerie X et l'imagerie TOF-SIMS, dont les principes et les performances sont exposées dans le chapitre I, apportent des informations pertinentes sur le comportement des particules de $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et PbSO_4 vis-à-vis de microcristaux de CaCO_3 (calcite) dans les conditions de l'atmosphère. Ces comportements vis-à-vis de la calcite sont très spécifiques de la nature des sels métalliques et des grandes concentrations locales par rapport aux comportements observés pour les mêmes métaux en traces dans les solutions aqueuses. Les comportements spécifiques en fonction des cations métalliques et des anions SO_4^{2-} sont expliqués par les constantes de stabilité des espèces précipitées et en solution ainsi que par la vitesse de dissolution de la calcite en présence d'espèces métalliques adsorbées à l'interface.

Le chapitre III démontre que le contact entre une particule de $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ avec la face $\{10\bar{1}4\}$ d'un microcristal de calcite n'entraîne aucune modification du système pour des humidités relatives entre 30 et 80 %. L'apport d'une fine pellicule d'eau liquide provoque après déshydratation un dépôt de $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à la surface de la calcite ainsi que celui de quelques microcristaux de CdCO_3 (otavite) et de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Dans le chapitre IV, l'agrégation d'une microparticule de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sur la face $\{10\bar{1}4\}$ d'un microcristal de calcite ne conduit à aucune modification morphologique ni chimique, pour une humidité relative comprise entre 30 et 80 %. La condensation d'une fine pellicule d'eau sur l'agrégat induit la dissolution de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et la cristallisation de $\text{ZnSO}_4(\text{OH})_6$ sur la surface de la calcite. La déshydratation du système sous une humidité relative de 40 % provoque le dépôt de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ (hydrozincite) est observée comme espèce minoritaire et ZnCO_3 (smithsonite) n'est jamais détectée.

Le chapitre V décrit un comportement très différent pour une particule de PbSO_4 (anglésite) déposée sur la face $\{10\bar{1}4\}$ d'un microcristal de calcite. La relative forte carbonatation de Pb(II) par la calcite conduit à des dépôts de $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (hydrocerussite), PbCO_3 (cerussite) et $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à la surface de la calcite. Cette réaction n'est déclenchée que par la condensation d'une fine pellicule d'eau liquide à l'interface et est expliquée par la dissolution de la calcite qui n'est pas empêchée par un dépôt de PbCO_3 à la surface. Une chambre de simulation d'aérosols a été mise au point au laboratoire et a permis de former un aérosol de particules de PbSO_4 et de calcite dans un air turbulent à partir de PbSO_4 et de calcite en poudre de granulométries contrôlées. L'aérosol formé dans la chambre est très représentatif d'un aérosol de pollution au plomb formé avec la calcite qui est un composant majeur des poussières minérales de la troposphère. La ségrégation en taille des particules d'aérosols selon le diamètre aérodynamique a permis de collecter de la matière particulaire PM_{10} et $\text{PM}_{2.5}$. La présence majeure d'agréats mixtes $\text{PbSO}_4\text{-CaCO}_3$ a été démontrée dans les PM_{10} . La morphologie et la composition chimique des agrégats formés dans la chambre de simulation sont très comparables à celles des particules d'aérosols collectés dans la troposphère dans le voisinage d'une usine de production de plomb. Pour des humidités relatives comprises entre 30 et 80 % aucune réaction chimique n'est observée dans les agrégats $\text{PbSO}_4\text{-CaCO}_3$. Par contre quand une faible proportion de gouttelettes d'eau liquide est introduite des réactions chimiques intra agrégat se développent en produisant majoritairement des fines particules d'hydrocerussite ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) et de fines aiguilles de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Le chapitre VI démontre que la capture de HNO_3 en gaz trace par les agrégats $\text{PbSO}_4\text{-CaCO}_3$ n'est pas identique aux capacités de capture de particules de CaCO_3 et de PbSO_4 individuelles. Une forte synergie est observée dans la nitration de PbSO_4 en $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ qui s'accélère en présence de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ qui se forme très rapidement à partir de la calcite en présence de trace de HNO_3 gaz pour une humidité relative supérieure à 40 %.

La modélisation en laboratoire de l'interaction de poussières émises par des activités pyrométallurgiques de plomb et de zinc (PbSO_4 ; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$) avec la matière particulaire de l'atmosphère a permis de reproduire la formation d'agréats entre les particules de sulfates métalliques et des particules de calcite qui est un composant majeur des poussières minérales de la troposphère. Des agrégats de même morphologie et de même composition ont été observés dans l'air de zone urbaine au voisinage d'activités

pyrométallurgiques. Par contre, aucune réaction chimique dans ces agrégats n'a pu être mise en évidence dans les prélèvements. Il est probable qu'au-delà de plusieurs kilomètres des sources d'émission la dispersion rende aléatoire la collection de particules représentatives. Les expériences de laboratoire permettent donc de prévoir les changements de morphologie des particules d'aérosols de pollution par les métaux ainsi que de leur spéciation. Ces deux informations jointes aux quantités inhalées et aux durées d'exposition sont indispensables pour une étude d'impact sur les toxicologies humaine et environnementale.

Annexes

I. Le trou confocal

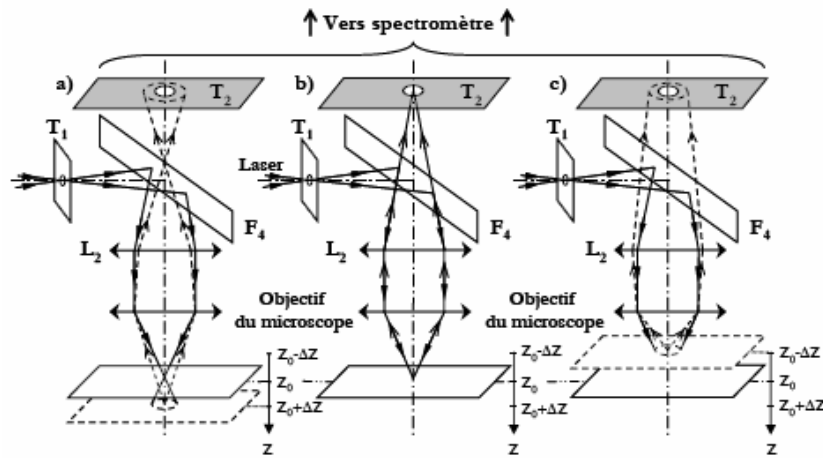


Figure A 1 : Principe et rôle du trou confocal (T2). Les rayons tracés en traits continus représentent les rayons incidents réfléchis par le Notch. Les rayons en pointillés représentent les rayons diffusés transmis par le Notch (d'après Batonneau 2002).

Sur le microspectromètre LabRAM, l'objectif collecte la lumière diffusée par l'échantillon, laquelle est ensuite filtrée par le filtre holographique Super Notch-Plus F4 (Figure A 1). La lumière passe par le trou confocal T2 avant d'entrer dans le spectromètre. Le trou est le conjugué optique du spot laser focalisé à la surface de l'échantillon. Il assure la sélection en profondeur (axe Z) d'une zone illuminée par le spot laser. Son fonctionnement peut être commenté de la façon suivante. Quand le faisceau incident est focalisé au point situé à l'altitude Z_0 de l'échantillon (Figure A 1. b) son image est située au centre du trou confocal T2. Pour un diamètre donné du trou confocal, l'image des points défocalisés, soit situés à ΔZ au-dessous (Figure A 1.a) ou au-dessus (Figure A 1.c) du plan focal aura une dimension supérieure à celle de l'ouverture du trou et cette lumière sera non détectée. Par exemple, pour une ouverture de $500\ \mu\text{m}$ et une défocalisation $\Delta Z = \pm 2\ \mu\text{m}$, la perte du signal a été estimée⁵ à 50 % par rapport à la raie du Silicium à $520,7\ \text{cm}^{-1}$. Le diamètre de ce trou peut être réglé entre 0 et $1500\ \mu\text{m}$.

Le microspectromètre Hololab Series 5000 est aussi doté d'un trou confocal. Ce dernier se trouve à l'entrée de la fibre optique multimode (fibre de collection), laquelle transmet la lumière diffusée par l'échantillon jusqu'au spectromètre. Par opposition à la fibre monomode, la fibre optique multimode peut transporter plusieurs faisceaux lumineux. La taille du trou est de $15\ \mu\text{m}$ d'après les données constructeur. Dans les conditions où le faisceau laser incident est propagé par une fibre monomode, ce qui est le notre cas standard

d'utilisation, le microspectromètre se trouve dans la configuration confocale maximum et le volume d'analyse est de l'ordre du micromètre. Contrairement au LabRAM, la dimension du trou confocal ne peut être modulée sauf à changer de fibre de collection au détriment de la résolution spatiale.

II. Le système d'autofocalisation

La topologie des systèmes étant très irrégulière, l'utilisation d'un système d'autofocalisation est nécessaire pour garantir une focalisation parfaite du spot laser à la surface de l'échantillon. Les échantillons étant hétérogènes, en forme et en taille, ils peuvent présenter des variations d'altitude d'une zone à l'autre, entraînant une défocalisation du faisceau laser et une diminution du signal Raman.

Pour effectuer cette tâche sur le microspectromètre LabRAM, un dispositif de focalisation automatique est ajouté sur l'objectif du microscope. Le déplacement suivant Z est assuré par un cristal piézo-électrique totalement asservi par ordinateur. Avant de commencer la procédure, l'altitude de l'objectif du microscope doit être ajustée au point Z_0 (Figure A 2) correspondant à une image vidéo nette de la surface de l'échantillon. A partir de ce point de départ, l'ordinateur va piloter le cristal piézo-électrique de façon à ce qu'il fasse translater l'objectif suivant Z, d'une amplitude de $\pm 30 \mu\text{m}$ autour de Z_0 . L'amplitude maximum du cristal est de $\pm 34 \mu\text{m}$ avec une résolution axiale de 1 à 2 μm . Au même moment, l'ordinateur enregistre, en continu, l'intensité de la lumière réfléchie en fonction de l'altitude par le biais d'une photodiode. La figure A.2 présente un exemple de profil d'intensité réfléchie en fonction de l'altitude Z.

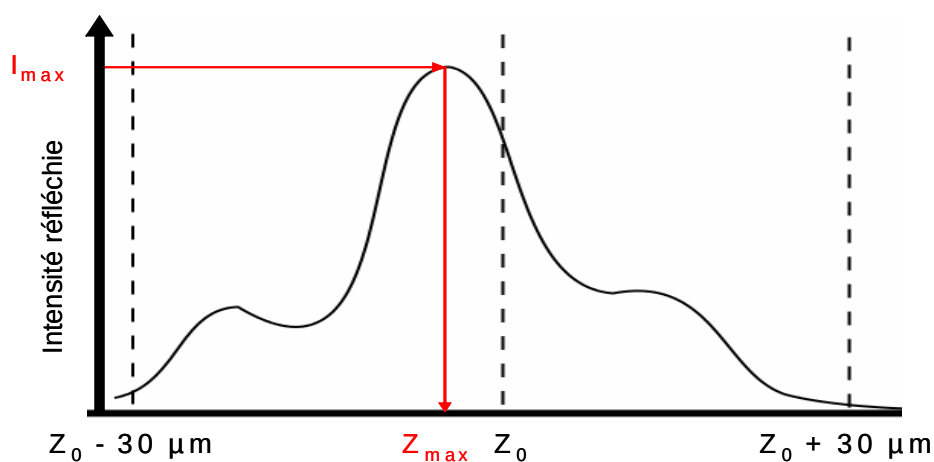


Figure A 2 : Exemple d'évolution de l'intensité réfléchie en fonction de l'altitude Z, lors de la procédure de focalisation du spot laser avant l'acquisition d'un spectre.

La dernière étape de la procédure consiste à identifier l'intensité diffusée maximum ($I_{\max}$), puis l'ordinateur ajuste la position de l'objectif du microscope à l'altitude correspondante ($Z_{\max}$).

Cette procédure focalise le faisceau laser à la surface de l'échantillon, morphologiquement hétérogène, en se basant sur l'intensité réfléchie. Dans les cas où la surface de l'échantillon est peu ou trop réfléchissante, la méthode devient moins efficace et atteint ses limites.

Le microspectromètre Hololab 5000 est aussi doté d'un système d'autofocalisation. Il ne nécessite pas l'utilisation d'un système supplémentaire puisque le porte-échantillon est piloté par un moteur suivant l'axe Z (en plus de ceux nécessaires pour les déplacements en X et Y). Le système est totalement informatisé, et propose deux procédures de focalisation complètement différentes de celle du LabRAM.

La première consiste à évaluer la taille du spot laser à la surface de l'échantillon. La platine se trouve à l'altitude Z_0 (identique à celle définie ci-dessus). La procédure, automatique, consiste à diviser l'image vidéo du spot laser en pixels puis à évaluer le nombre de pixels illuminés. Cette procédure est répétée deux fois aux altitudes suivantes $Z_0 + \Delta z$, $Z_0 - \Delta z$. Après une comparaison du nombre de pixels illuminés, l'échantillon est positionné à l'altitude correspondant au nombre de pixels illuminés le plus petit. La variation d'altitude Δz est définie par l'expérimentateur. Pour que cette méthode soit efficace, le spot laser doit avoir une allure circulaire lors de la division en pixels, ce qui implique que la surface sondée soit relativement lisse. Dans notre cas, cette méthode a été écartée car les échantillons présentent de fortes hétérogénéités de surface et différents essais n'ont pas donné de résultats concluants.

La seconde procédure consiste à ajuster l'altitude de façon à obtenir l'intensité Raman maximum, pour un intervalle spectral donné et centré sur une raie Raman. Son principe est de reconstruire point par point le profil d'intensité Raman en fonction de l'altitude (courbe noire, Figure A 3). Une première séquence enregistre un spectre aux altitudes Z_0 et $Z_0 \pm \Delta z$ (la courbe rouge, Figure A 3). La séquence est répétée en prenant comme nouveau point de départ, l'altitude où l'intensité Raman est la plus grande (ici Z_0) et se déplace d'une valeur de $\pm (\Delta z/2)$ autour de Z_0 (courbe bleue, Figure A 3). Le nombre d'itérations est ajustable par l'expérimentateur (entre 1 et 100). A chacune des itérations le Δz est divisé par 2, par conséquent un nombre trop grand n'aura plus de signification quand il sera proche de la

profondeur d'analyse. Après reconstruction du profil, l'altitude correspondant au maximum d'intensité Raman est sélectionnée pour acquérir le spectre Raman.

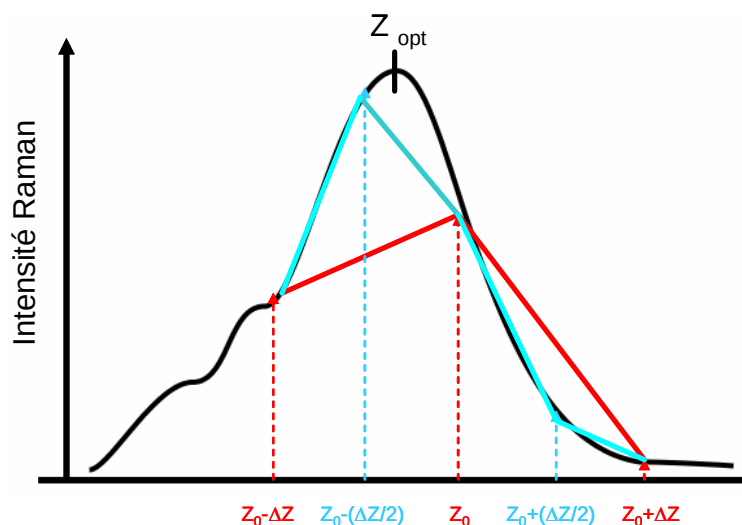


Figure A 3 : exemple du profil d'intensité d'une bande Raman (courbe noire) en fonction de l'altitude Z . La courbe rouge représente le profil reconstitué après la première procédure, la courbe bleue représente le profil reconstitué après la deuxième procédure.

L'avantage de cette procédure en mode imagerie, c'est de pouvoir suivre la distribution d'une espèce précise, même si elle ne se trouve pas en surface, chose impossible sur le LabRAM. Mais en contre partie, le temps d'acquisition est pratiquement doublé par rapport à l'acquisition d'une image Raman sans "autofocus".

III. Modélisation thermodynamique

1. Système CdSO₄-Na₂CO₃-pH

La base de données utilisée pour modéliser la spéciation du Cd en solution basique est CHESS. Les espèces en phases aqueuses et solide prises en compte pour effectuer la modélisation sont énoncées dans le Tableau A 1 et Tableau A 2 respectivement.

<u>Equation</u>	<u>Log K à 25°C</u>
$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$	10,32
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	-20,34
$\text{Cd}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-47,33
$4\text{Cd}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cd}_4(\text{OH})_4^{4+} + 4\text{H}^+$	-362,12
$\text{Cd}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CdHCO}_3^+$	1,5
$\text{Cd}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CdSO}_4(\text{aq})$	0,028
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-$	1,98
$\text{HCO}_3^- + \text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3(\text{aq})$	0,15
$\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{NaSO}_4^-$	0,82
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{CO}_3)_2^{2-} + 2\text{H}^+$	-14,25
$\text{Cd}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	-33,28
$2\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cd}_2(\text{OH})^{3+} + \text{H}^+$	-9,38
$\text{Cd}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CdCO}_3(\text{aq}) + \text{H}^+$	-7,32
$\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	-10,07
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	-1,02
$\text{HCO}_3^- + \text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{NaCO}_3^- + \text{H}^+$	-9,81
$\text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{NaOH}(\text{aq}) + \text{H}^+$	-14,79

Tableau A 1 : Equilibres des espèces en phase aqueuse prises en compte pour la modélisation de la spéciation de Cd lors d'ajouts successifs de Na₂CO₃ et NaOH, avec leurs constantes d'équilibres correspondantes.

<u>Equation</u>	<u>Log K</u>
$\text{HCO}_3^- + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Na}_6(\text{SO}_4)_2(\text{CO}_3) + \text{H}^+$	-9,48
$\text{SO}_4^{2-} + 3\text{Cd}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cd}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 + 4\text{H}^+$	-22,57
$\text{Cd}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CdSO}_4$	0,10
$\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CdSO}_4, \text{H}_2\text{O}$	1,65
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Na}^+ + 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$	1,13
$\text{HCO}_3^- + 2\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}^+$	-11,18
$\text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	-67,42
$\text{HCO}_3^- + \text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3$	0,11
$\text{Cd}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CdCO}_3 + \text{H}^+$	1,77
$\text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^- + 2\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	-10,96
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-13,73
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_4^{2-} + 3\text{Cd}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-6,71
$\text{Cd}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2,667 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CdSO}_4, 2,667 \text{H}_2\text{O}$	1,80
$\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CdO} + 2\text{H}^+$	-15,09
$\text{HCO}_3^- + 2\text{Na}^+ + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3, 7\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	-9,94
$\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-} + 3\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	0,89
$\text{HCO}_3^- + 2\text{Na}^+ + 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3, 10\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	-9,61
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4$	0,30

Tableau A 2 : Equilibres des espèces en phase solide prises en compte pour la modélisation de la spéciation de Cd lors d'ajouts successifs de Na_2CO_3 et NaOH , avec leurs constantes d'équilibres correspondantes.

2. Système ZnSO₄-Na₂CO₃-pH

La base de données utilisée pour modéliser la spéciation du Zn en solution basique est MINTEQA. Les espèces en phases aqueuses et solide prises en compte pour effectuer la modélisation sont énoncées dans le Tableau A 3 et Tableau A 4 respectivement.

<u>Equations</u>	<u>Log K à 25°C</u>
$\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$	1,96
$\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4 (\text{aq})$	2,37
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-$	1,9
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{SO}_4)_2^{2-}$	3,28
$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 (\text{aq})$	16,68
$\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnOH}^+ + \text{H}^+$	-8,96
$\text{Zn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ZnHCO}_3^+$	-12,4
$\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	3,67
$\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	14
$\text{Zn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{ZnCO}_3 (\text{aq})$	5,3
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	-16,89
$\text{Zn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_3^{2-} + 3\text{H}^+$	-28,39
$\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{NaSO}_4^-$	0,7
$\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{NaCO}_3^-$	1,2
$\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3 (\text{aq})$	10,08
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	-16,89
$\text{Zn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ZnHCO}_3^+$	12,4
$\text{Zn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	41,19

Tableau A 3 : Equilibres des espèces en phase aqueuse prises en compte pour la modélisation de la spéciation de Zn lors d'ajouts successifs de Na₂CO₃ et NaOH, avec leurs constantes d'équilibres correspondantes.

<u>Equations</u>	<u>Log K à 25°C</u>
$\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4, 6\text{H}_2\text{O} (\text{s})$	1,76
$2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O} (\text{s})$	1,11
$\text{Zn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{ZnCO}_3 (\text{s})$	10,00
$2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O} (\text{s})$	-0,12
$\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4 (\text{s})$	-3,01
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2(\text{b}) + 2\text{H}^+$	-11,75
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2(\text{e}) + 2\text{H}^+$	-11,50
$2\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2\text{H}^+$	-7,50
$4\text{Zn}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6(\text{s}) + 6\text{H}^+$	-28,4
$\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZNO} + 2\text{H}^+$	-11,31
$\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$	1,96
$2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} + 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$	1,31
$2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4$	0,17
$\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnO} + 2\text{H}^+$	-11,14
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2(\text{a}) + 2\text{H}^+$	-12,45
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2(\text{c}) + 2\text{H}^+$	-12,2
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2(\text{g}) + 2\text{H}^+$	-11,71
$3\text{Zn}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}^+$	-19,02
$\text{Zn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnCO}_3, \text{H}_2\text{O}$	10,26
$\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$	0,57

Tableau A 4 : Equilibres des espèces en phase solide prises en compte pour la modélisation de la spéciation de Zn lors d'ajouts successifs de Na_2CO_3 et NaOH , avec leurs constantes d'équilibres correspondantes.

Physico-chimie de microparticules pour la prévision de la spéciation du plomb, du zinc et du cadmium dans les aérosols de pollution atmosphérique

De nos jours, les industries métallurgiques sont à l'origine de la majeure partie des émissions dans l'air de poussières contenant des métaux. Ces activités émettent de fines particules de PbSO_4 , de ZnSO_4 et de CdSO_4 qui présentent un risque toxicologique par les voies respiratoires. La simulation en laboratoire dans une chambre d'aérosol en régime turbulent a permis de former des agrégats entre microparticules de MSO_4 ($\text{M} = \text{Cd, Zn, Pb}$) et de CaCO_3 (calcite). Des microagrégats $\text{PbSO}_4\text{-CaCO}_3$ sont observés également dans la matière particulaire (PM_{10} et $\text{PM}_{2.5}$) prélevée dans l'air au voisinage d'activités pyrométallurgiques. La morphologie et la chimie des agrégats $\text{MSO}_4\text{-CaCO}_3$ ont été étudiées par microimagerie de diffusion Raman, microscopie électronique environnementale (MEBE-EDS) et imagerie TOF-SIMS en fonction de l'humidité relative. Une sursaturation en H_2O vapeur provoque l'apparition mineure de très fines particules de CdCO_3 et de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sur l'agrégat. $\text{CdSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 8/3, 1$) représente la spéciation majeure de l'élément Cd dans l'agrégat. De même, l'humidité provoque l'apparition d'une fine couche de $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, de $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ et de $\text{ZnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 7, 1$) à l'interface. Par contre dans les mêmes conditions, les agrégats $\text{PbSO}_4\text{-CaCO}_3$ conduisent rapidement à des fines particules de $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, de PbCO_3 et de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les spéciations de Cd, Zn et Pb dans les agrégats avec CaCO_3 sont interprétées en fonction des équilibres thermodynamiques et de la vitesse de dissolution de la calcite. Les spéciations de Cd, Zn et Pb dans les aérosols sont très différentes de celles qui résultent de la capture par la calcite des ions Cd^{2+} , Zn^{2+} et Pb^{2+} en traces dans les eaux douces.

Mots-clefs : Plomb, Zinc, Cadmium, Calcite, Imagerie Raman, Spéciation, Chimie des aérosols

Physical chemistry of lead, zinc and cadmium microparticles for the understanding of their speciation in atmospheric aerosol pollutant.

Currently, industrial smelters are an important source of metal-containing particles in the atmosphere. Industrial activities emit fine particles of PbSO_4 , ZnSO_4 and CdSO_4 which represent an important toxicological risk for respiratory tract. Laboratory simulations in aerosol chamber working in turbulent conditions allowed the formation of aggregates between MSO_4 ($\text{M} = \text{Pb, Zn, Cd}$) industrial microparticles and calcite (CaCO_3) dusts. $\text{PbSO}_4\text{-CaCO}_3$ aggregates have been observed in particulate matter (PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$) sampled in the vicinity of industrial smelters. Morphology and chemistry of $\text{MSO}_4\text{-CaCO}_3$ aggregates have been investigated by Raman imaging, environmental scanning electron microscope (ESEM) and TOF S-SIMS according to the relative humidity variation. $\text{CdSO}_4\text{-CaCO}_3$ aggregates when exposed to a supersaturated H_2O atmosphere lead to the formation of CdCO_3 and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as fine particles. Cd is mainly found as $\text{CdSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 8/3, 1$) in the aggregate. In the same way, humidity induces the formation of $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ and $\text{ZnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 7, 1$) as a thin layer at the particle interface. In contrast, in the same conditions, $\text{PbSO}_4\text{-CaCO}_3$ aggregates form rapidly fine particles of $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, PbCO_3 and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The speciation of Pb, Zn, Cd in $\text{MSO}_4\text{-CaCO}_3$ aggregates have been interpreted in regards to thermodynamic equilibria and the dissolution rate of calcite. The findings of the present work are different from the reported results concerning the uptake of Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} traces by calcite in continental water.

Keywords : Lead, Zinc, Cadmium, Calcite, Raman mapping, Speciation, Aerosol chemistry