



## UE Aérosols I: Physique et Chimie

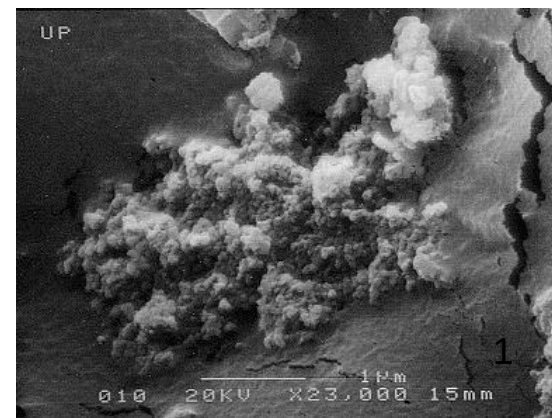
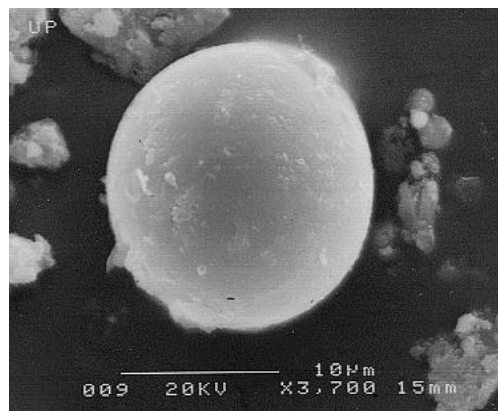
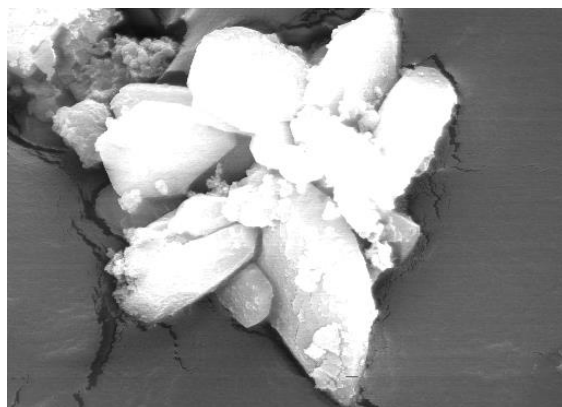
# Chimie de l'aérosol atmosphérique

**Karine Desboeufs**

Professeur Université Paris Cité

Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques

[Karine.Desboeufs@lisa.ipsl.fr](mailto:Karine.Desboeufs@lisa.ipsl.fr)

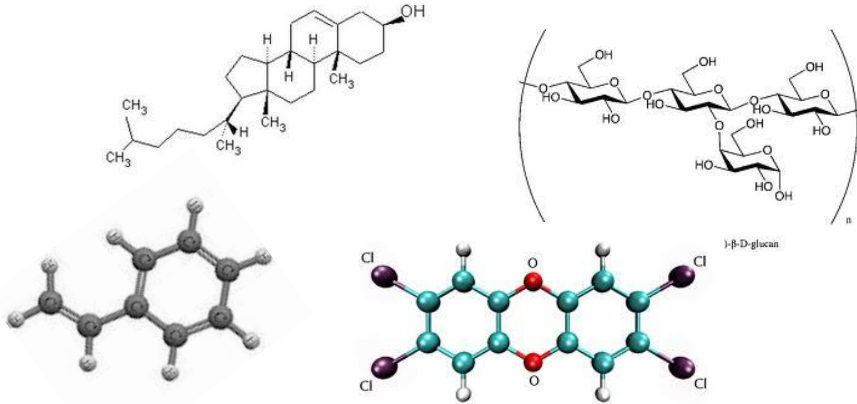


# Différents types d'aérosols: chimie/tailles

## Composés organiques

- Multitude de composés organiques:

Alcane, alcènes, alcools, aldéhydes, Polystérols, polyglycérides, sucres, phtalates, dioxines, et bien d'autres....

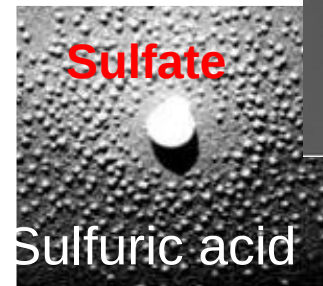
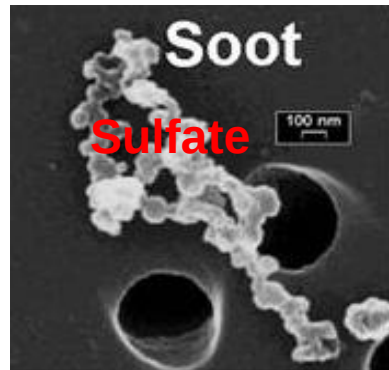
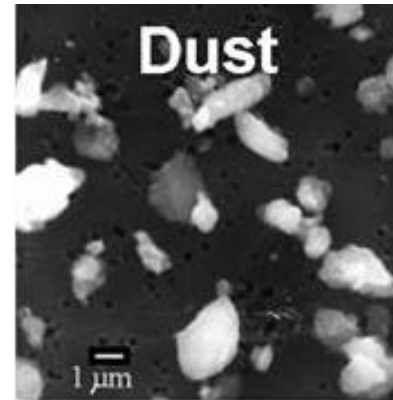
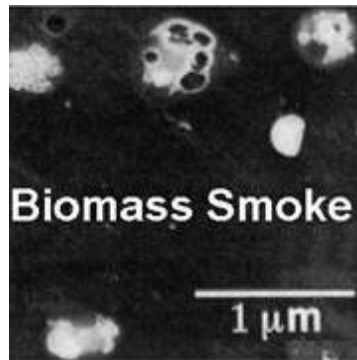


## Composés inorganiques

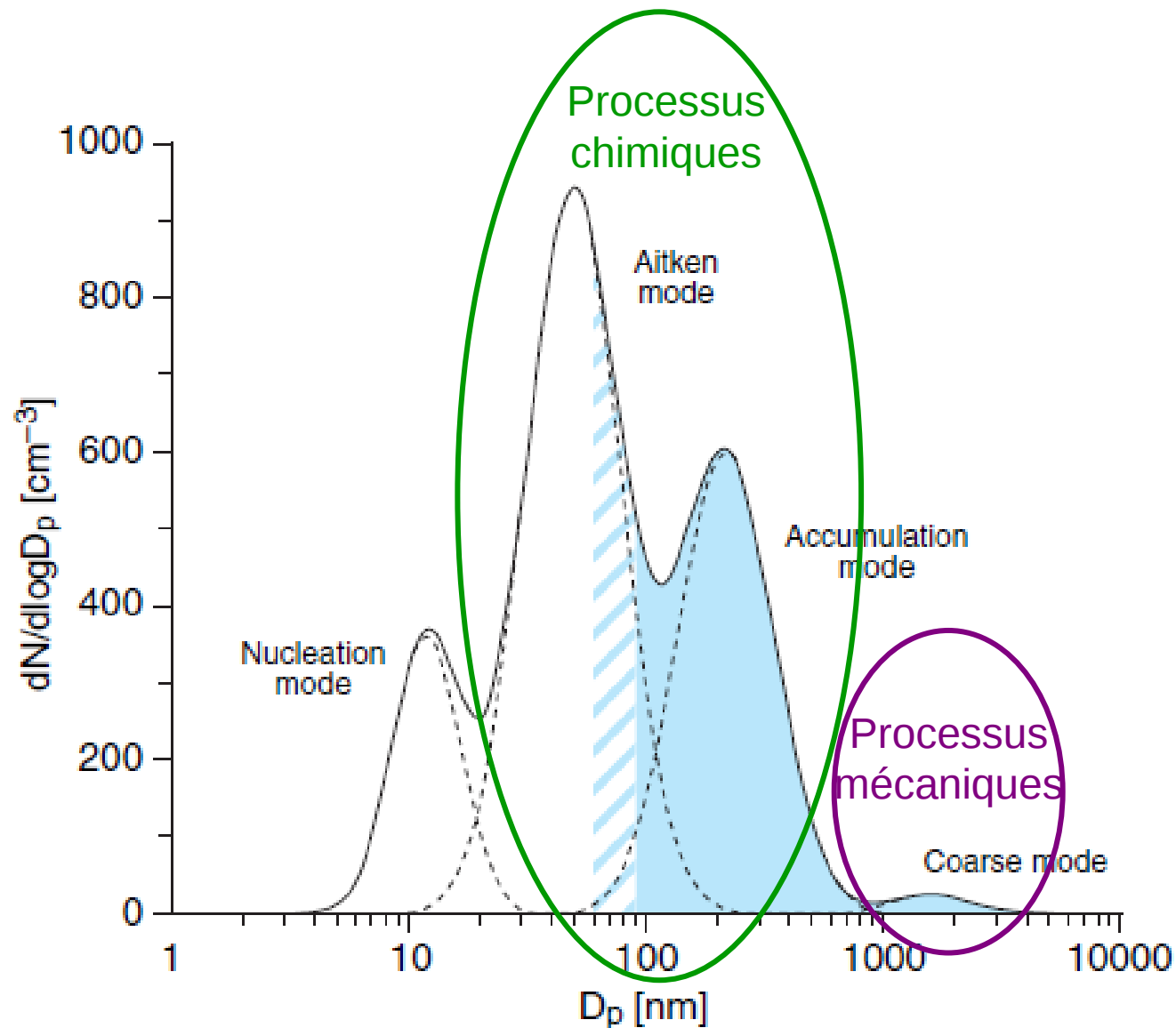
- Sels minéraux: sulfates ( $X_nSO_4$ ), nitrates ( $XNO_3$ ), chlorures ( $XCl$ )
- Alumino-silicates / oxydes
- Métaux
- Carbone élémentaire

# Différents types d'aérosols: chimie/tailles

---



# Différents types d'aérosols: chimie/tailles



# Plan du cours

---

- 1. Aérosols produits par processus mécaniques**
- 2. Aérosols produits par processus chimiques**
- 3. Processus de mélange**

# 1. Aérosols produits par processus mécaniques

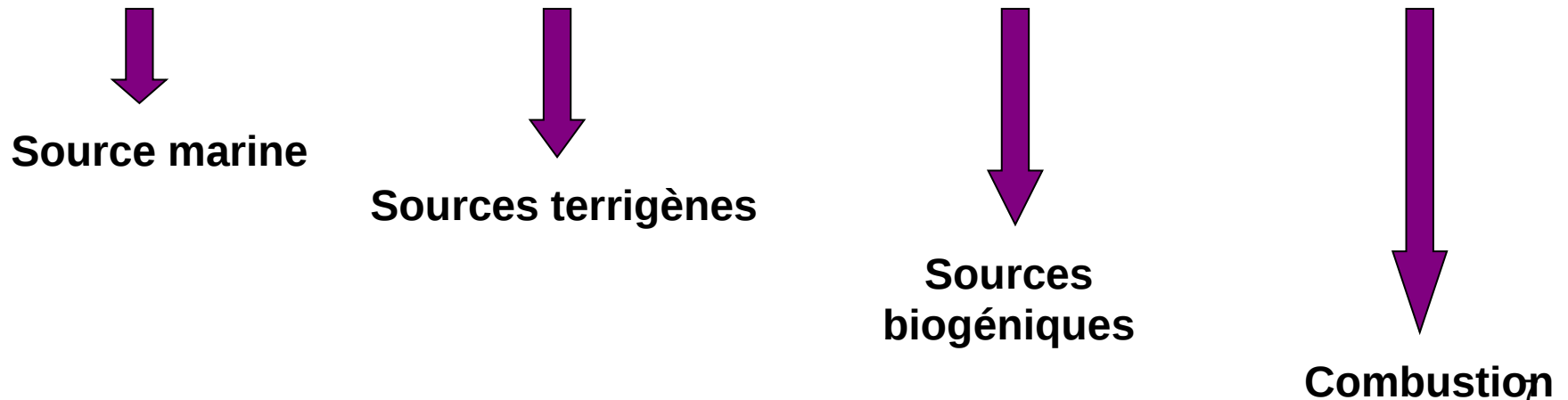
---

- Les processus mécaniques mis en jeu sont essentiellement des processus d'arrachement, d'abrasion, d'érosion liés à des phénomènes éoliens, de frottement ou de combustion
- La composition chimique de ces aérosols est directement liée à la composition des substrats à partir desquels ils sont produits

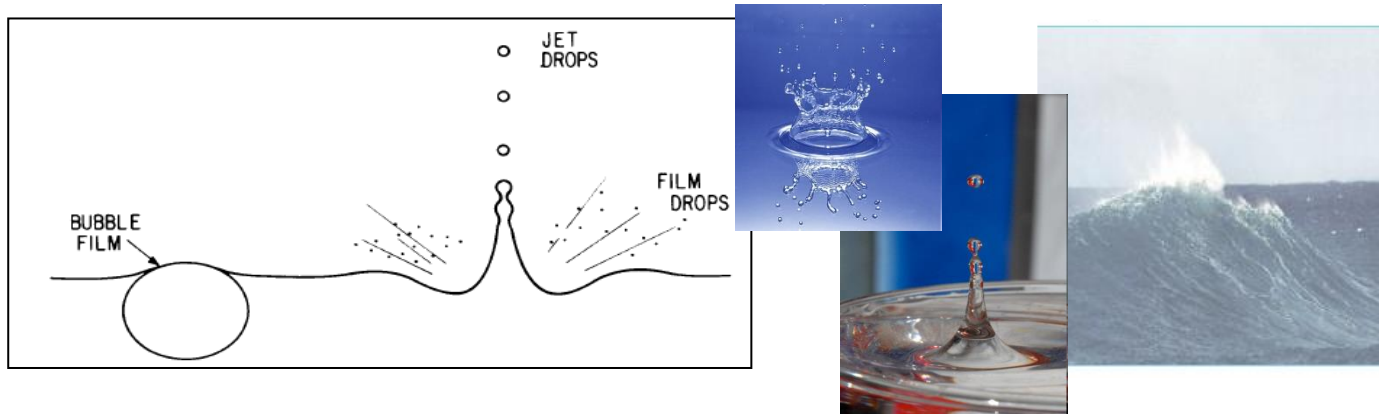
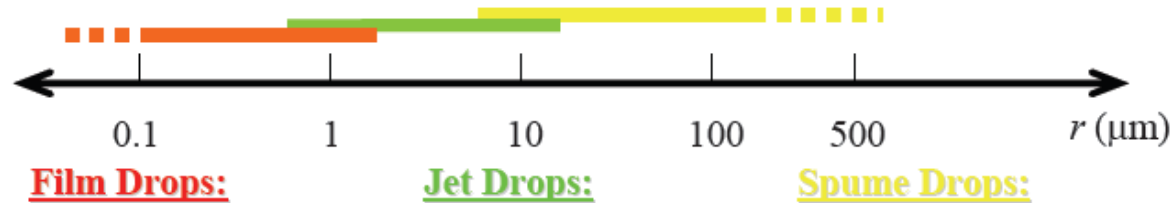
# 1. Aérosols produits par processus mécaniques

---

- Les processus mécaniques mis en jeu sont essentiellement des processus d'arrachement, d'abrasion, d'érosion liés à des phénomènes éoliens, de frottement ou de combustion
- La composition chimique de ces aérosols est directement liée à la composition des substrats à partir desquels ils sont produits



# 1.1. Source marine : Formation



- Les « film drops » et les « jet drops » sont des gouttelettes émises suite à l'éclatement d'une bulle d'air en surface
- Les « spume drops » correspondent aux embruns marins (si vent > 8-10 m/s)

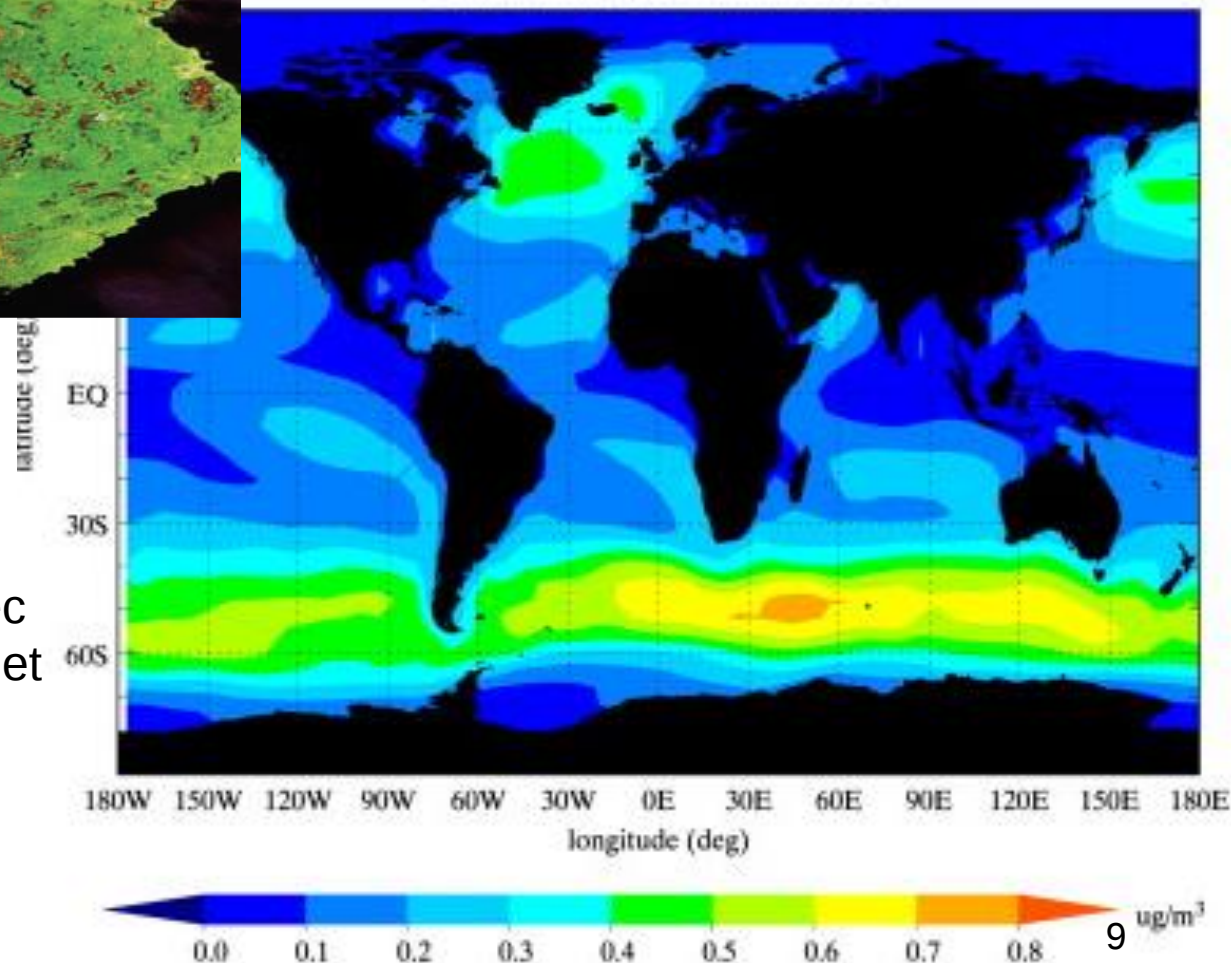
➡ La formation d'aérosols marins est essentiellement dépendante de la vitesse du vent

# 1.1. Source marine



Concentrations de surface en moyenne annuelle en sel de mer

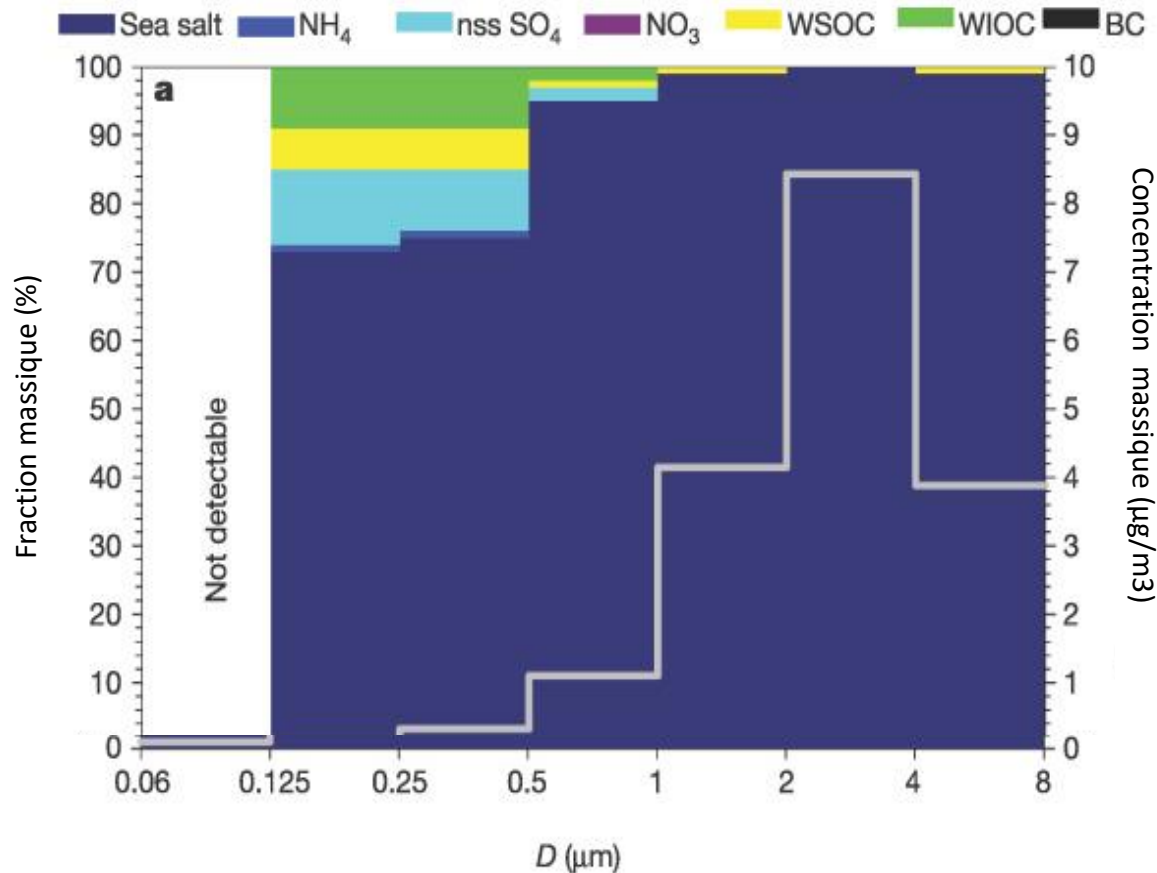
Sea salt mass accumulation mode



→ Emissions hétérogènes spatialement en lien avec les zones de forts vents et de blooms algaux

# 1.1. Source marine : Chimie

Concentration massique et Composition chimique en fonction de la taille  
(Océan Atlantique Nord)

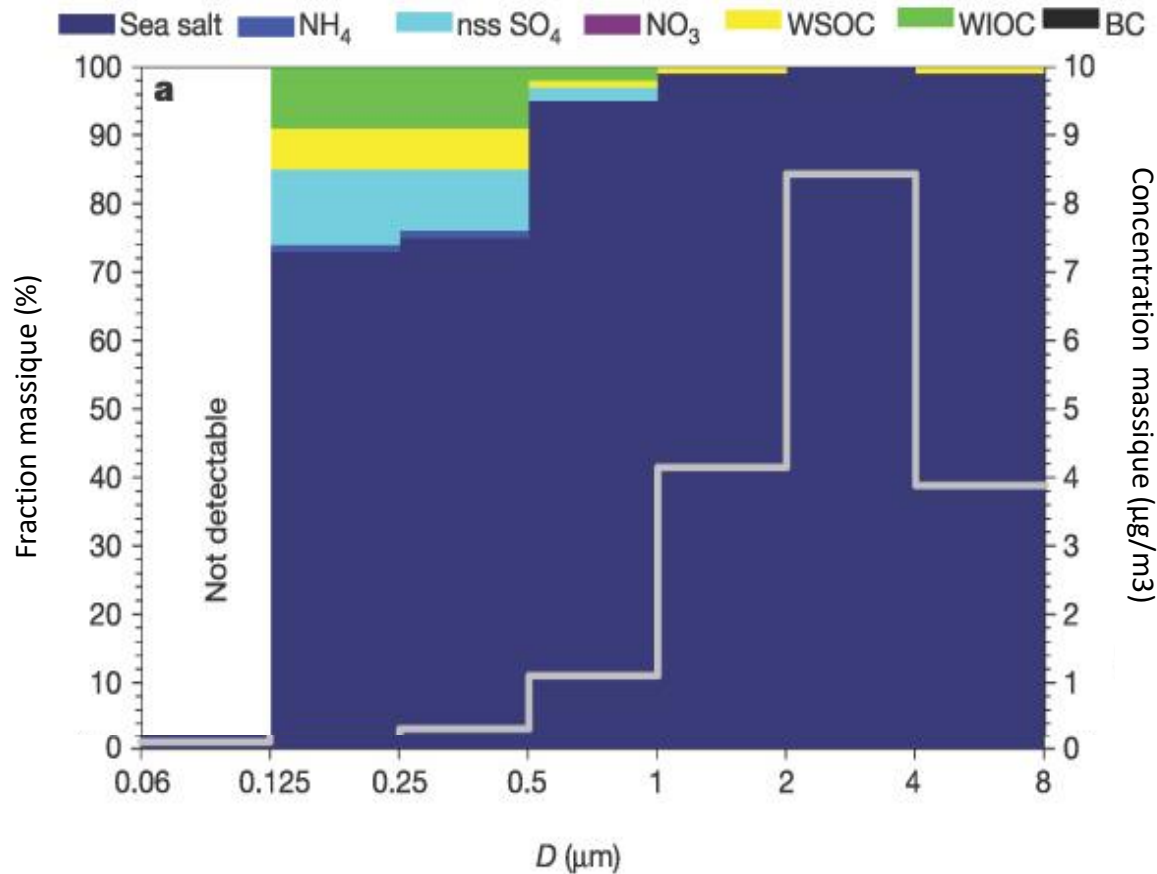


Film drops et  
aérosols  
secondaires?

Spume et jet drops

# 1.1. Source marine : Chimie

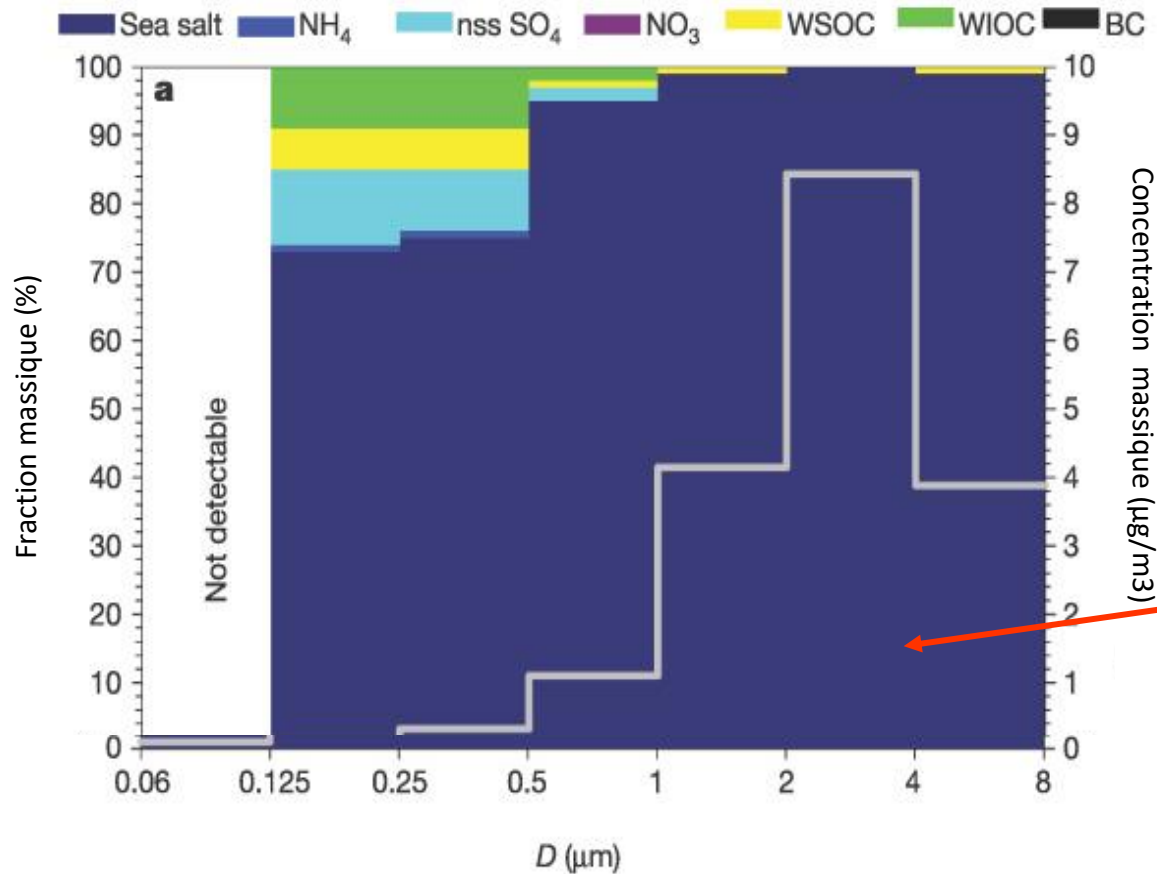
Concentration massique et Composition chimique en fonction de la taille  
(Océan Atlantique Nord)



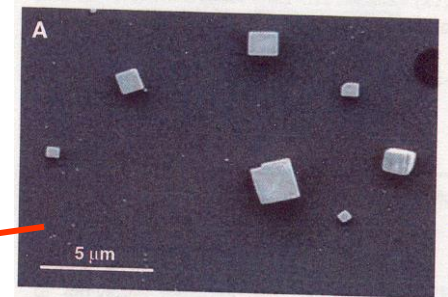
↓ de la fraction organique avec la taille

# 1.1. Source marine : Chimie

Concentration massique et Composition chimique en fonction de la taille  
(Océan Atlantique Nord)



NaCl: halite

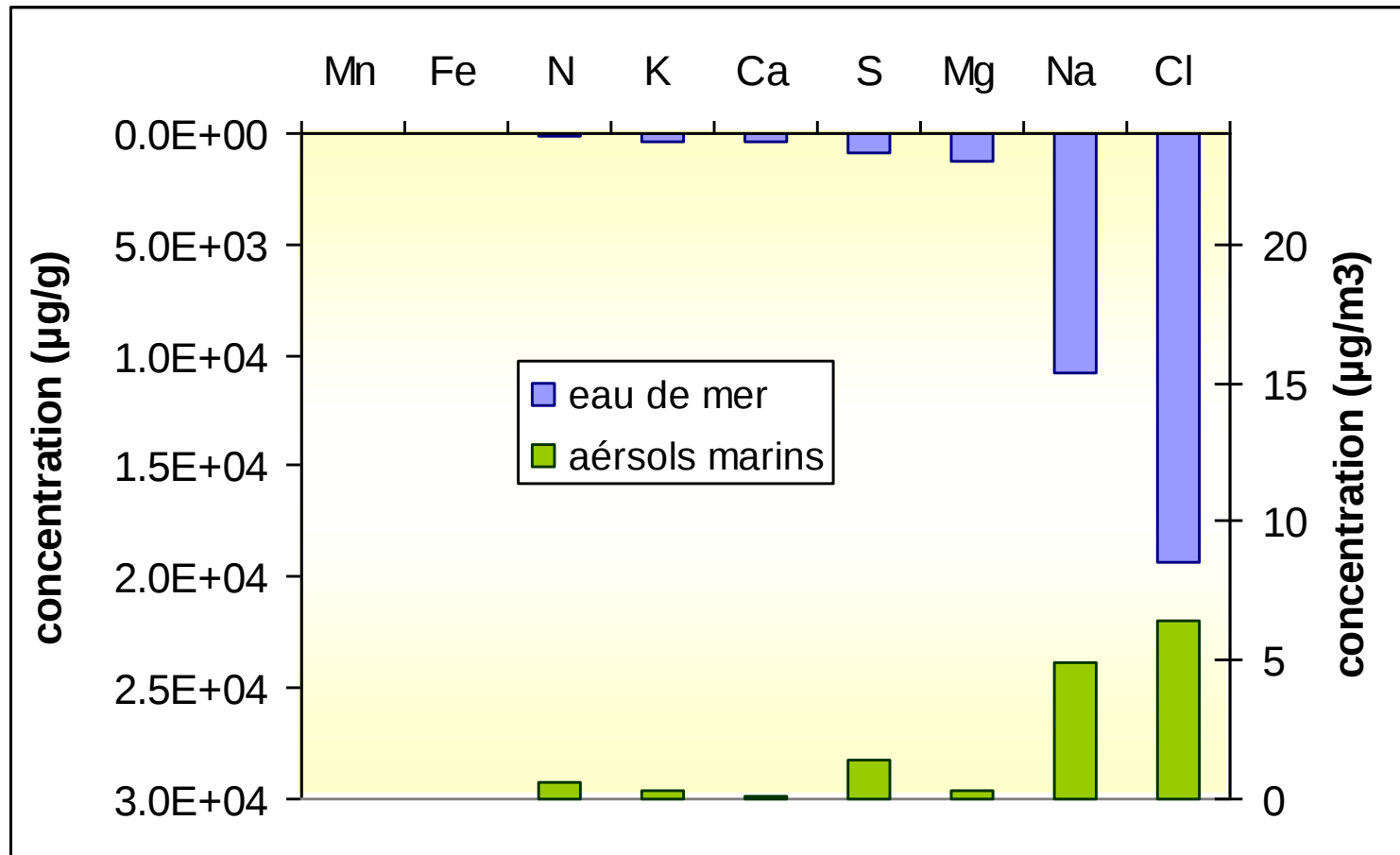


Laskin et al., 2003

↓ de la fraction organique avec la taille

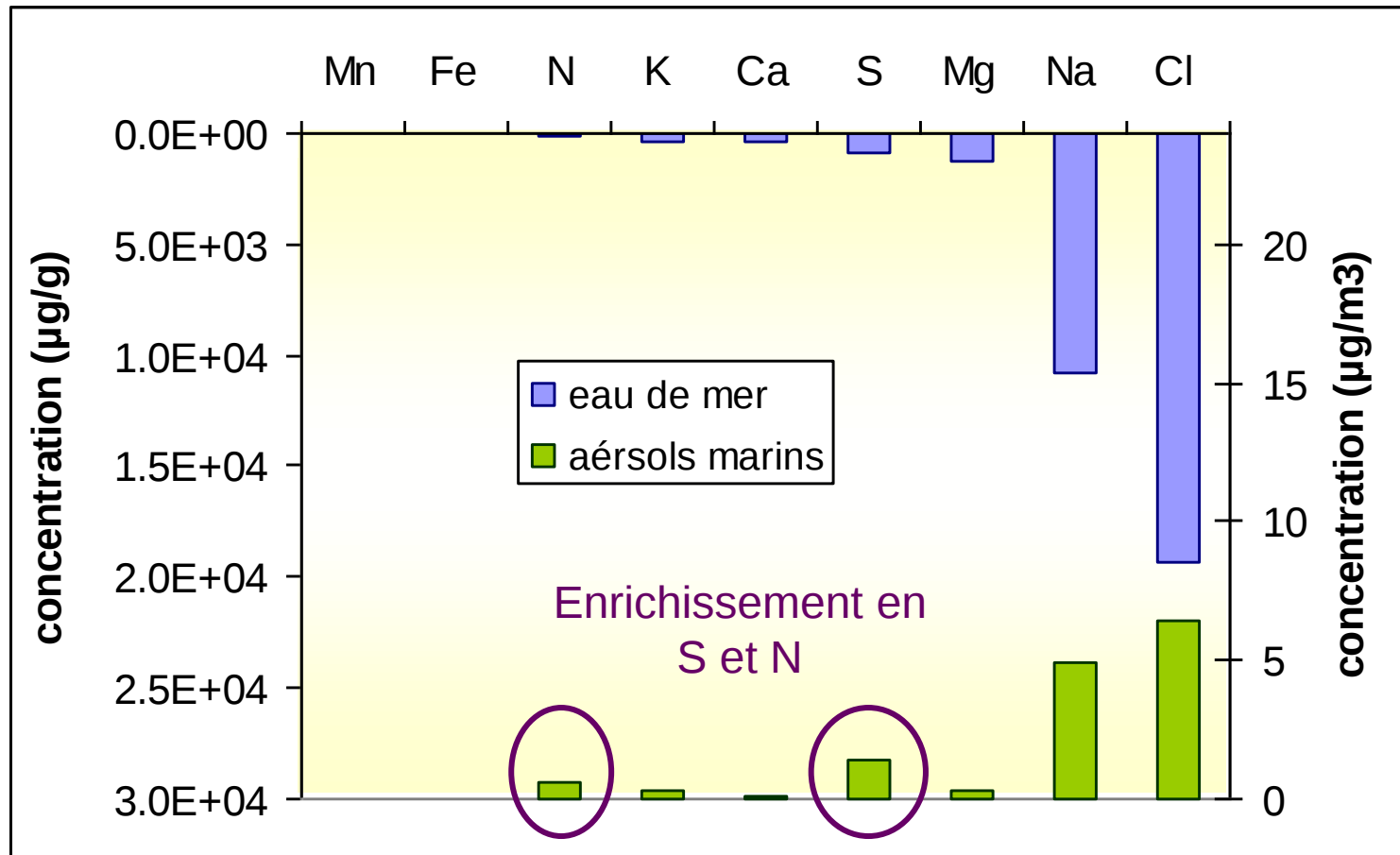
## 1.1.1. Source marine : Sel de mer

Composition élémentaire moyenne eau de mer / sel de mer



# 1.1.1. Source marine : Sel de mer

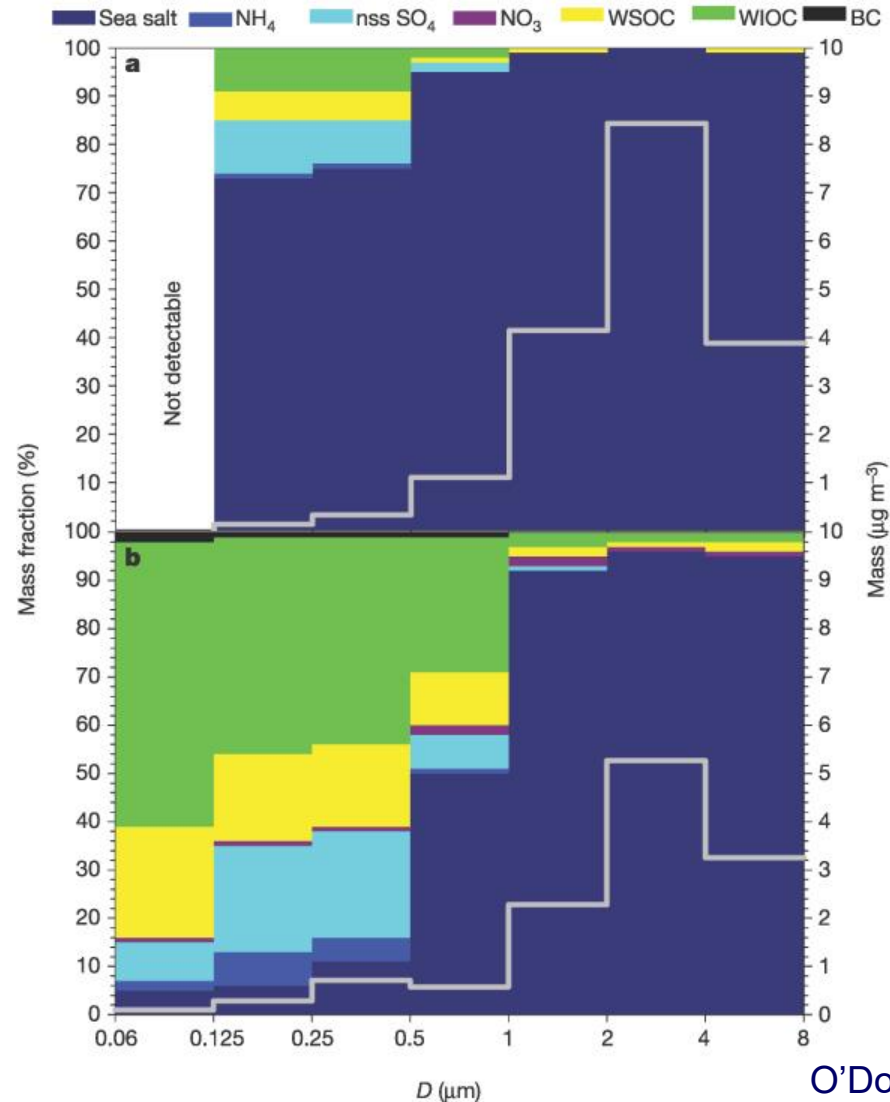
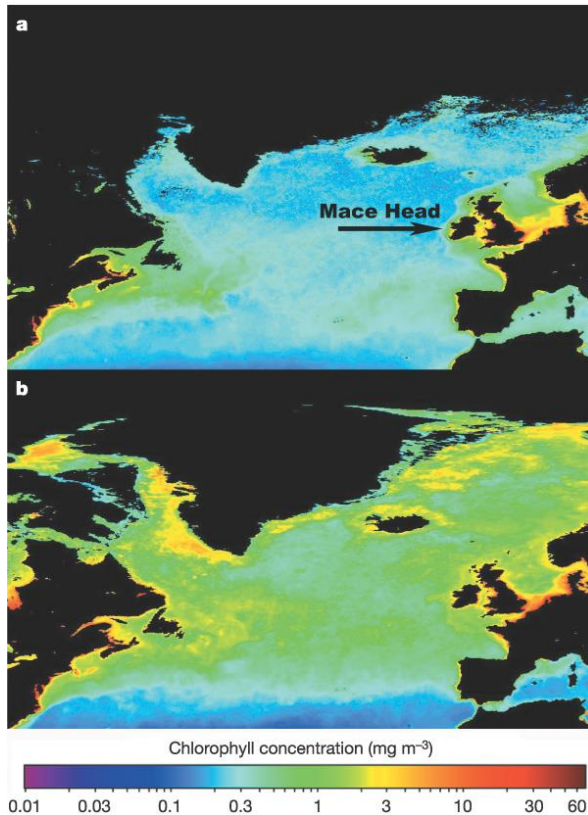
Composition élémentaire moyenne eau de mer / sel de mer



➡ Sous forme de sulfate et de nitrate (dit marins...)

## 1.1.2. Source marine : Fraction fine

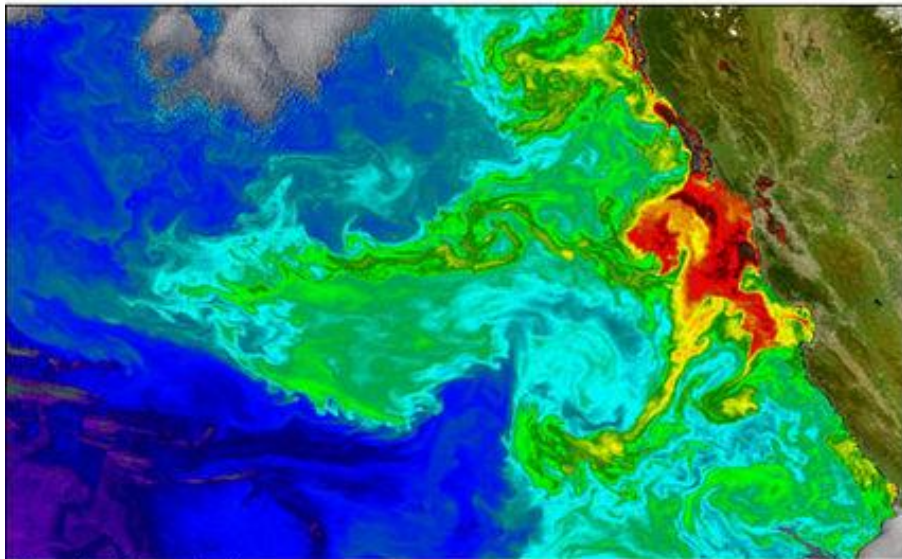
La fraction fine est directement liée à la présence d'une couche biologique en surface



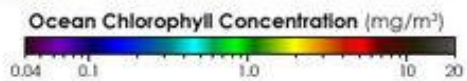
↑ de la  
fraction  
organique  
et des nss  
 $\text{SO}_4$  dans  
tous les  
modes



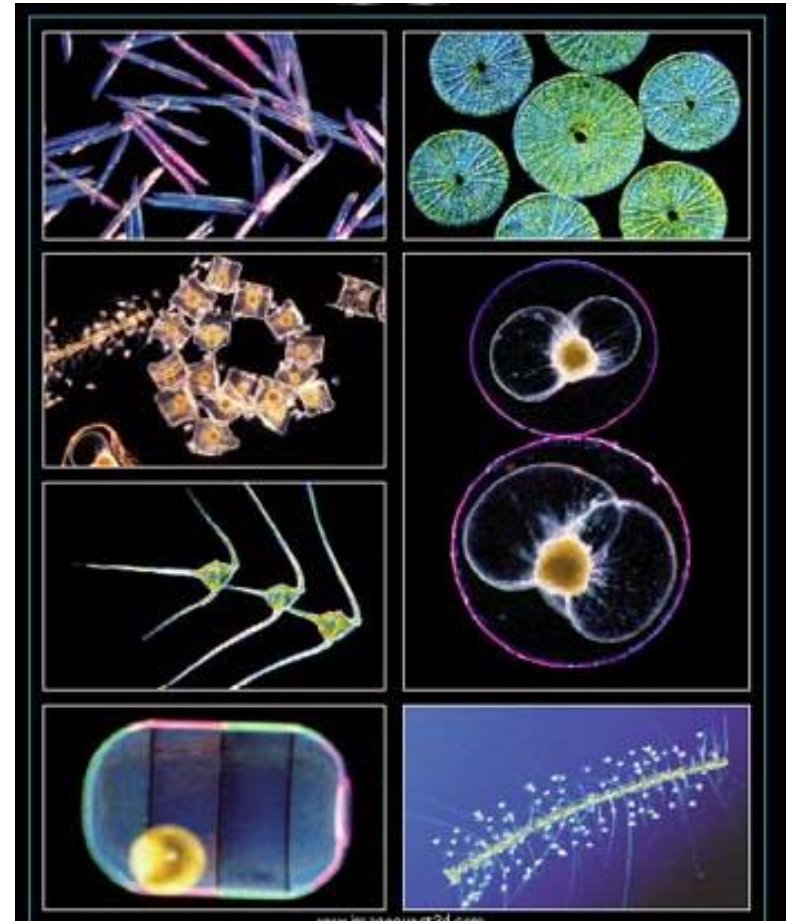
Natural Color



Chlorophyll Concentrations



Couche biologique = phytoplancton  
= algues unicellulaires vivant en  
surface de l'océan

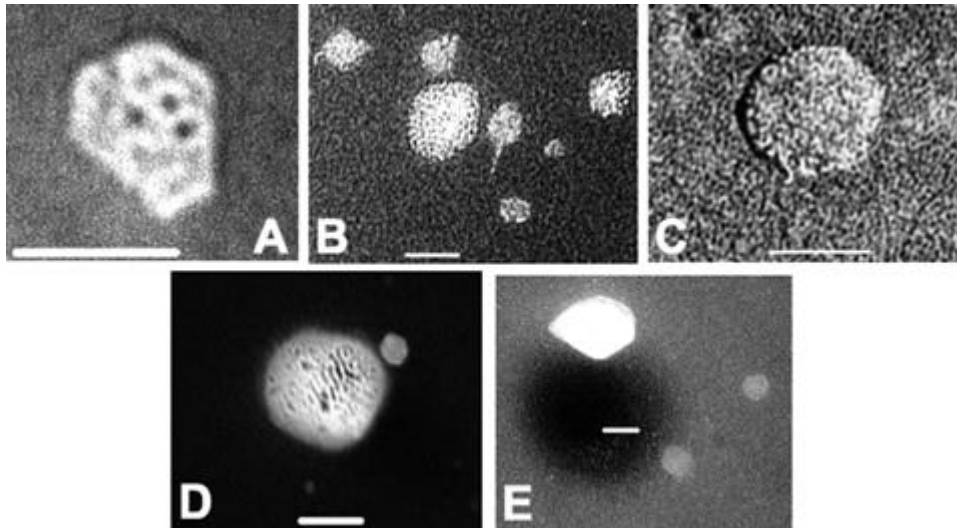


## 1.1.2. Source marine : Fraction organique

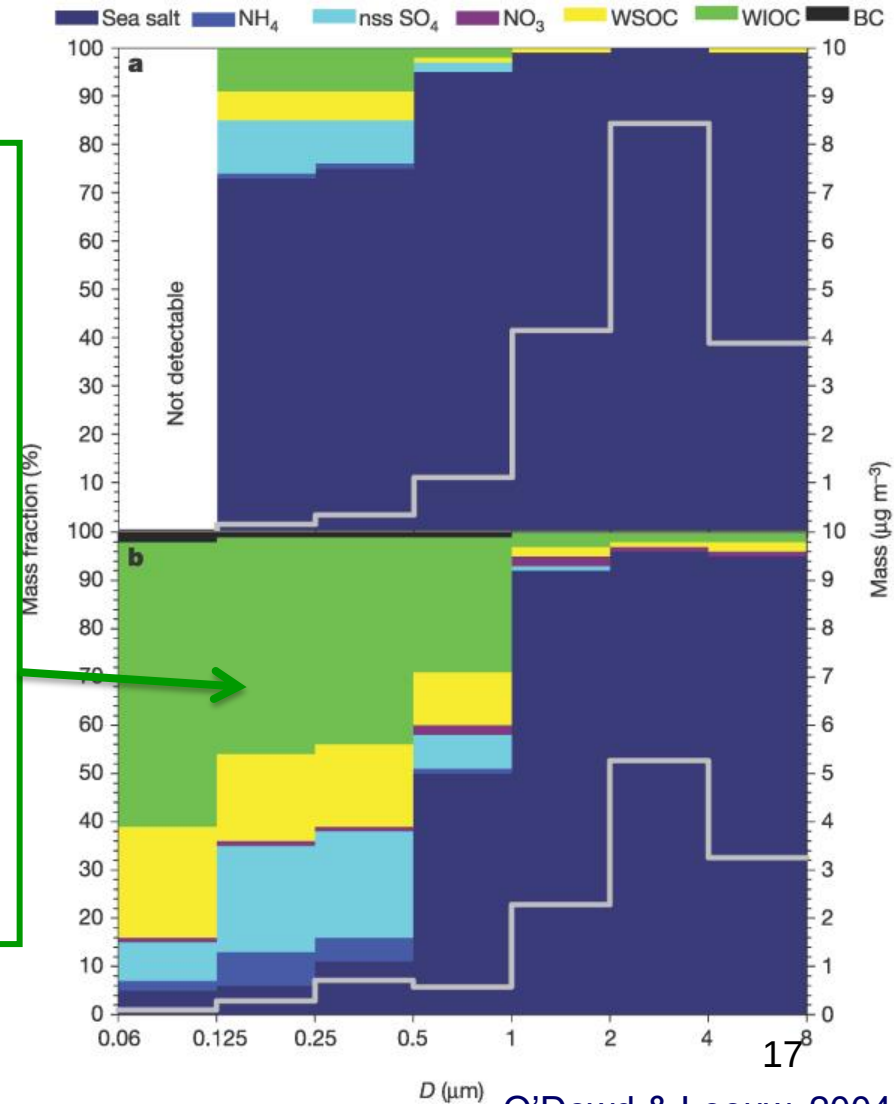
La fraction organique est directement liée à la présence d'une couche biologique en surface

Mode fin

Virus



Aggregats de micro-colloïdes,  
polysaccharides, HULIS...



## 1.1.2. Source marine : Fraction organique

Que sont les HULIS (Humic Like Substances)?

- Macromolécules organiques ( $>>300\text{Da}$ ) complexes comprenant une variété de groupements fonctionnels (dont principalement les carbonyles ( $\text{C}=\text{O}$ ), les acides carboxyliques ( $\text{COOH}$ ), et les hydroxyles ( $\text{OH}$ )) autour d'un squelette carbone (cycle aromatique et chaînes aliphatiques).
- Leur structure est proche de celle des acides humiques aquatique ou terrestre, d'où leur nom.
- Leur hétérogénéité est un obstacle à la caractérisation de leur structure chimique exacte  $\rightarrow$  structures modèles

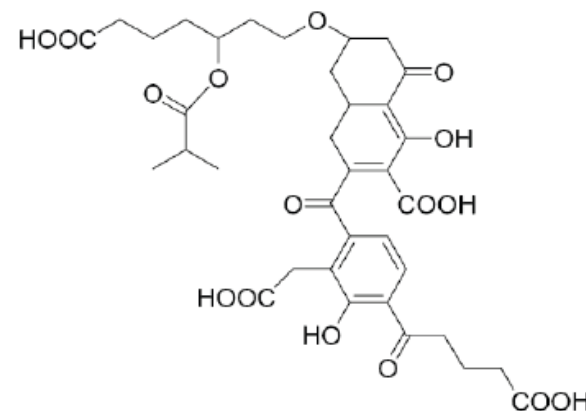
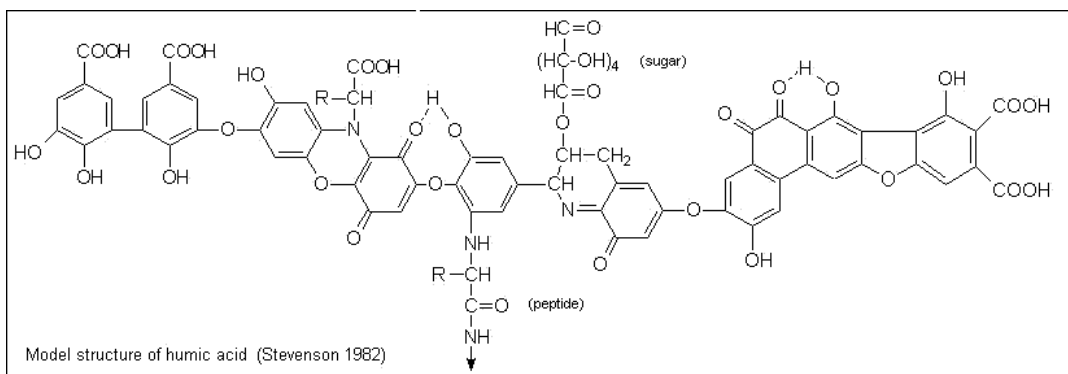
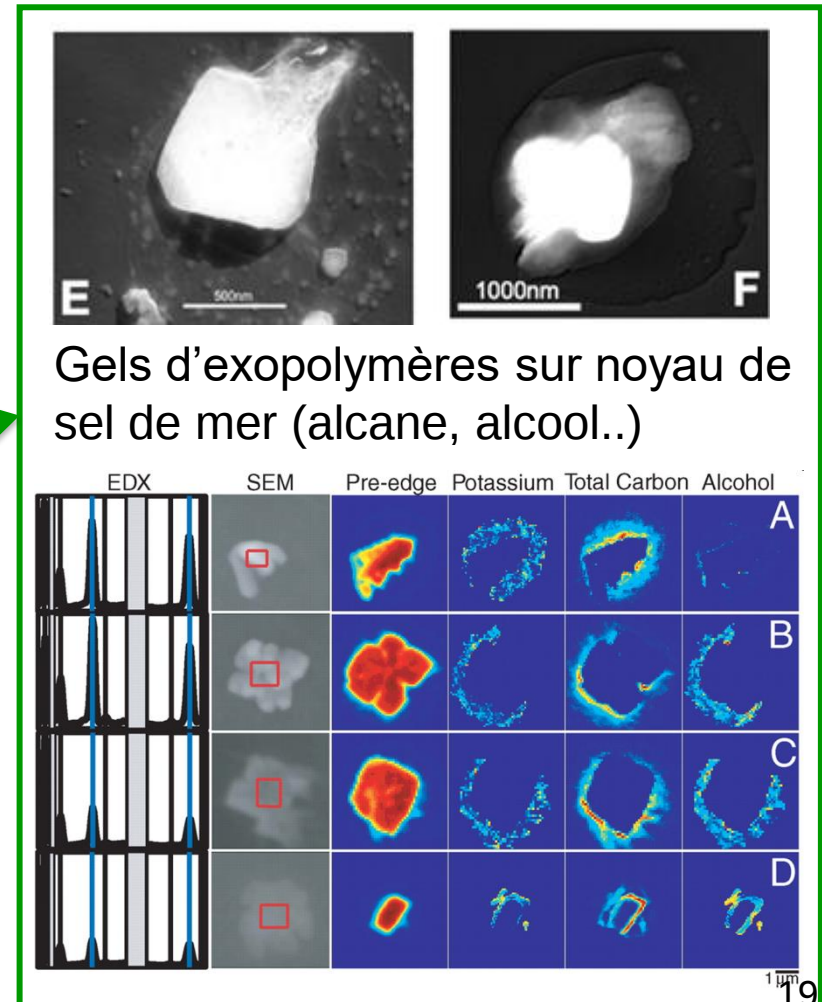
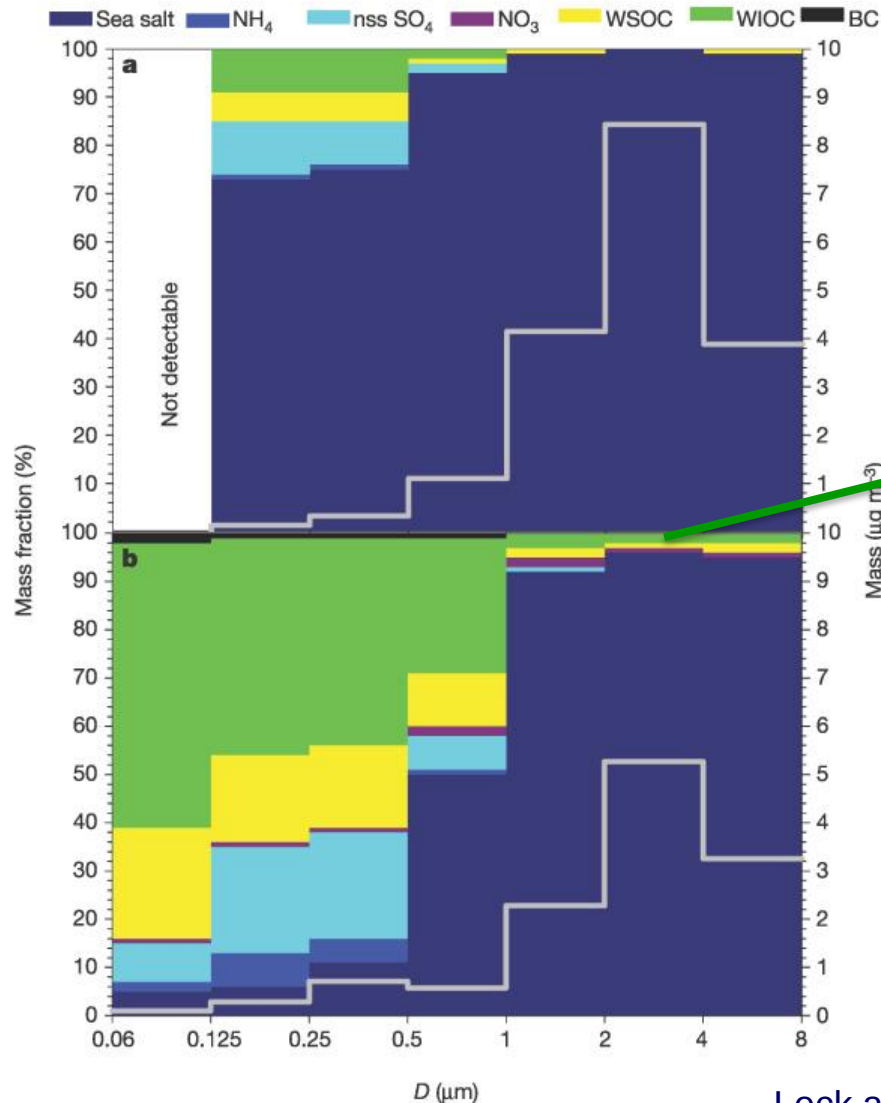


Figure I. 6 : Structure hypothétique d'un composé HULIS proposée par Decesari et al., [2006].

## 1.1.2. Source marine : Fraction organique

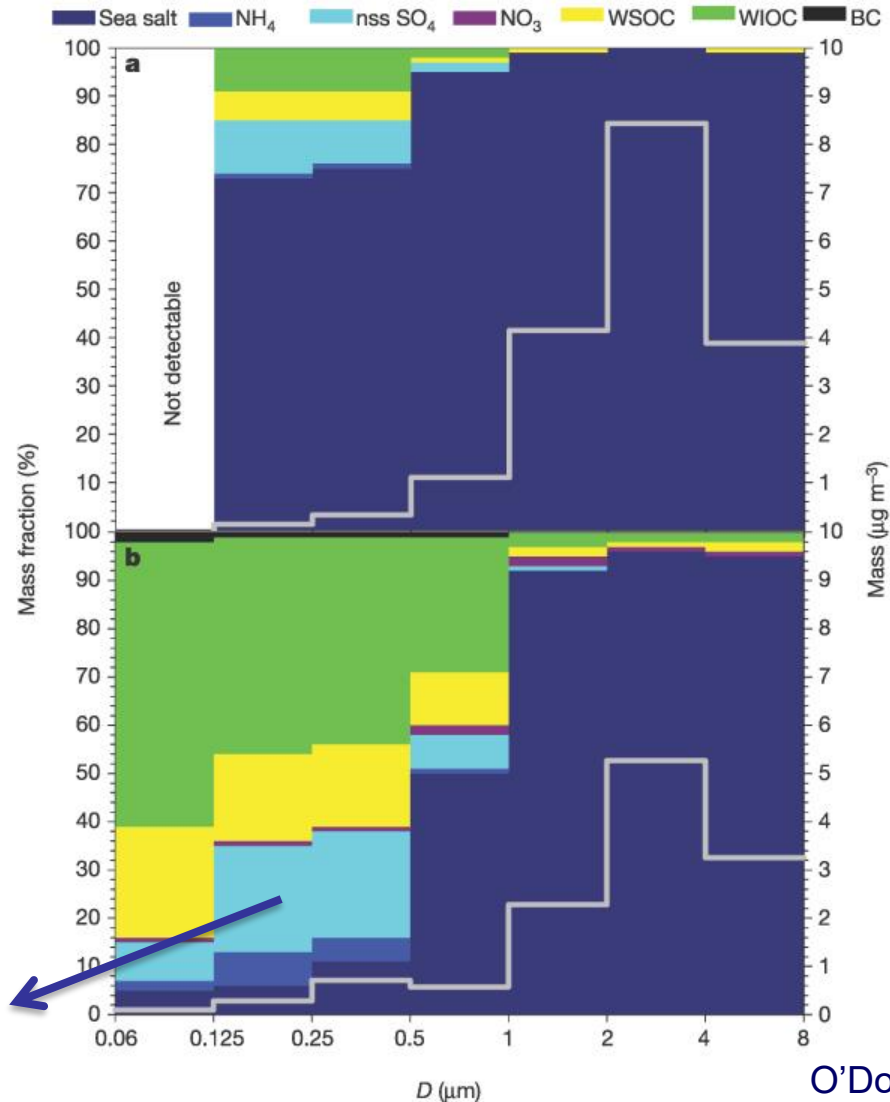
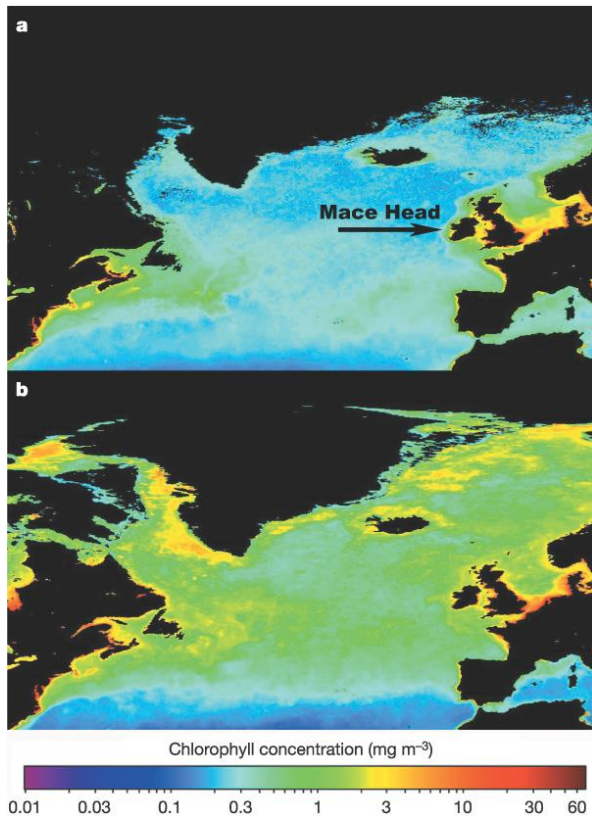
La fraction organique est directement liée à la présence d'une couche biologique en

Mode grossier



## 1.1.2. Source marine : Fraction fine

La fraction fine est directement liée à la présence d'une couche biologique en surface



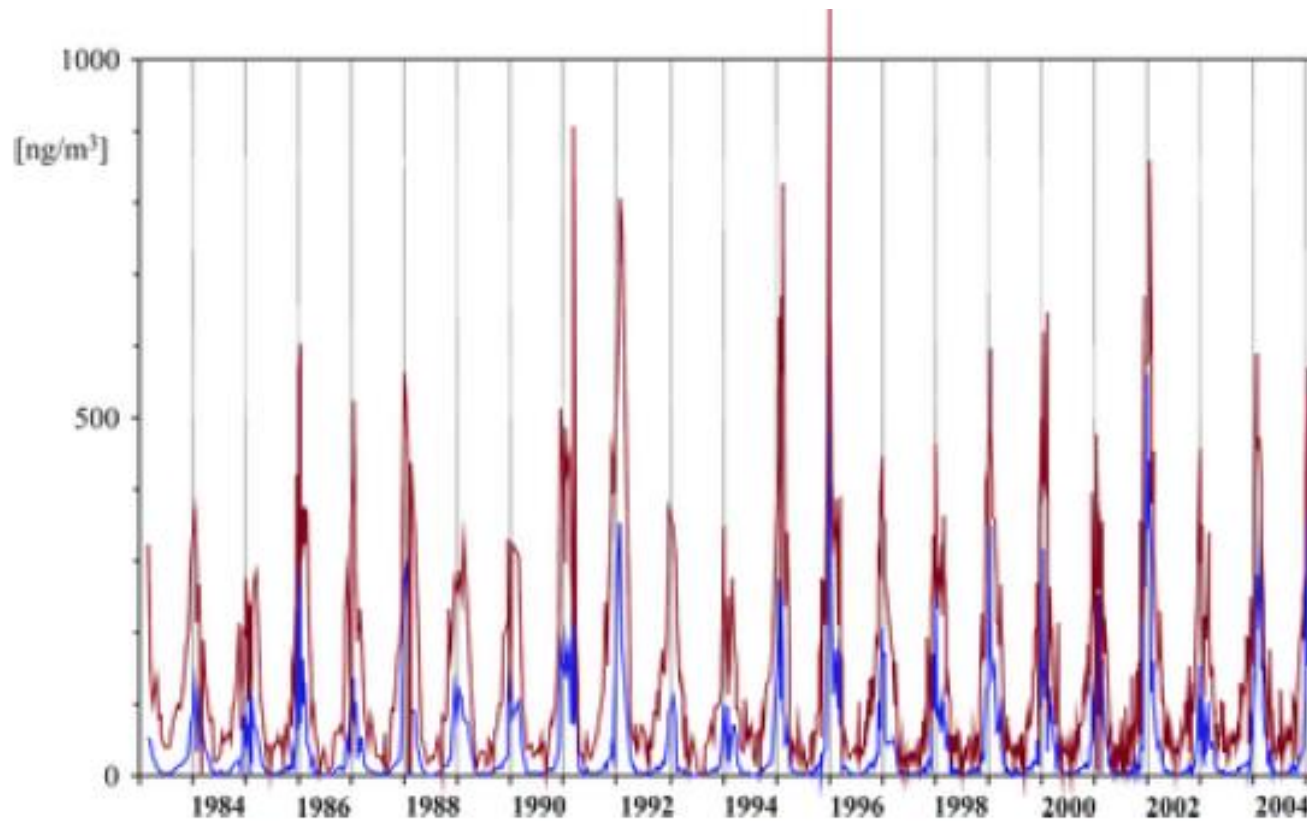
↑ de la  
fraction  
organique  
et des nss  
 $\text{SO}_4$  dans  
tous les  
modes

Et la part inorganique d'où  
vient-elle?

## 1.1.2. Source marine : Fraction inorganique

Phytoplancton émet dans l'atmosphère du DMS (Sulfure de Dimethyl,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ )

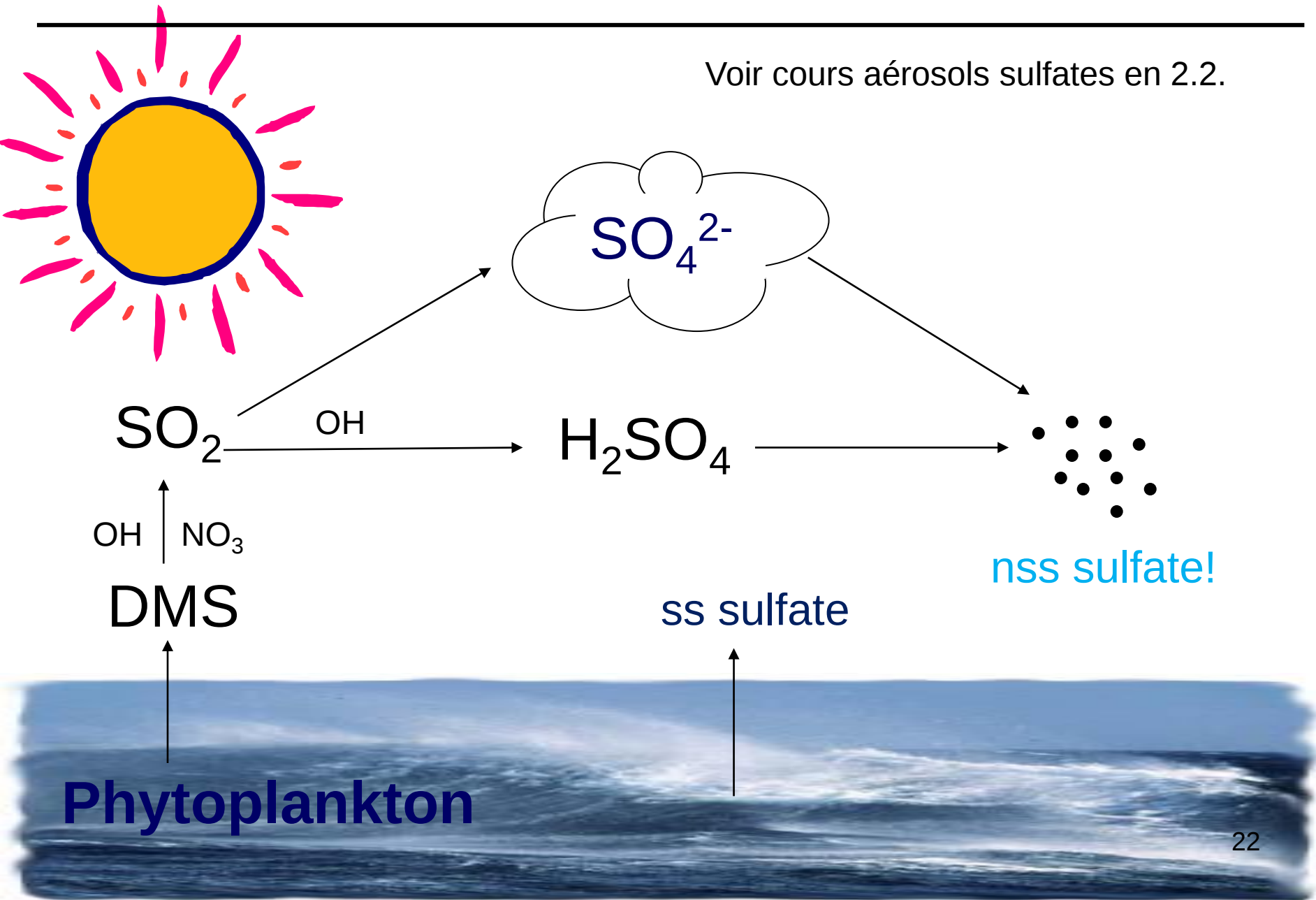
DMS (gaz, bleu) et nss-sulfate (aérosol, rouge)



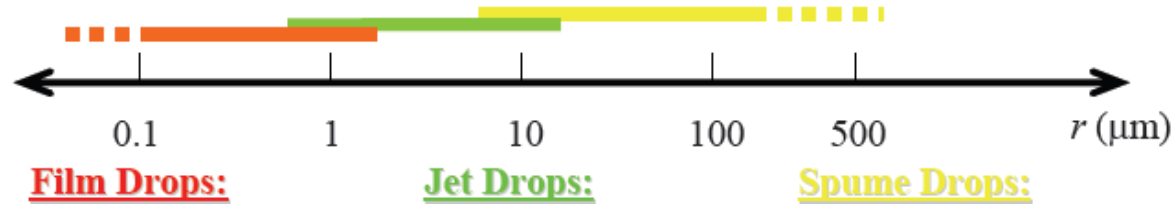
Mesures faites en Antarctique (Minikin et al., 2005)

## 1.1.2. Source marine : Fraction inorganique

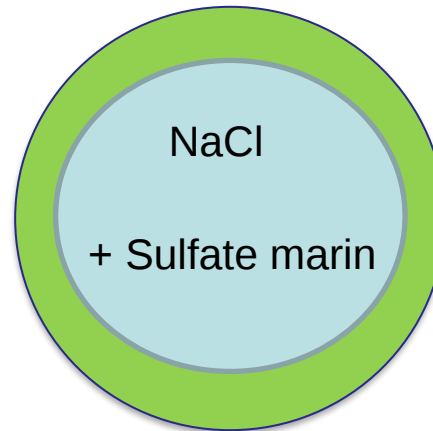
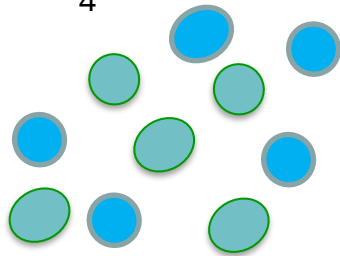
Voir cours aérosols sulfates en 2.2.



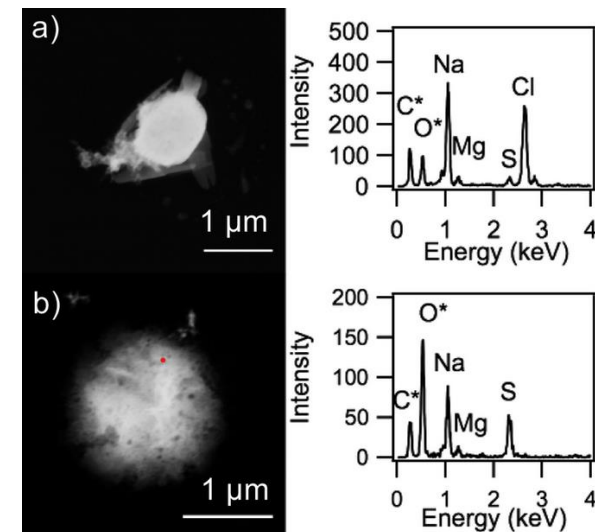
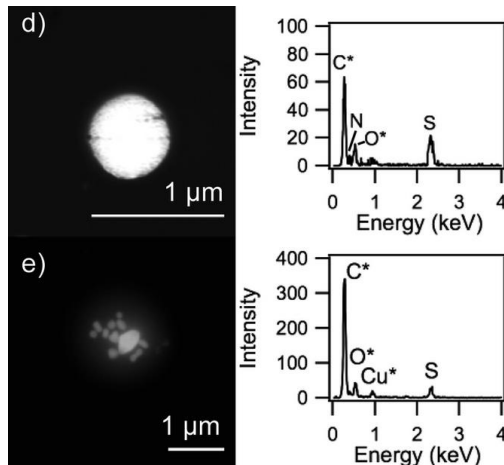
# 1.1. Source marine : Au final...



Particules fines:  
polysaccharides / HULIS/ Virus  
+ nss  $\text{SO}_4$



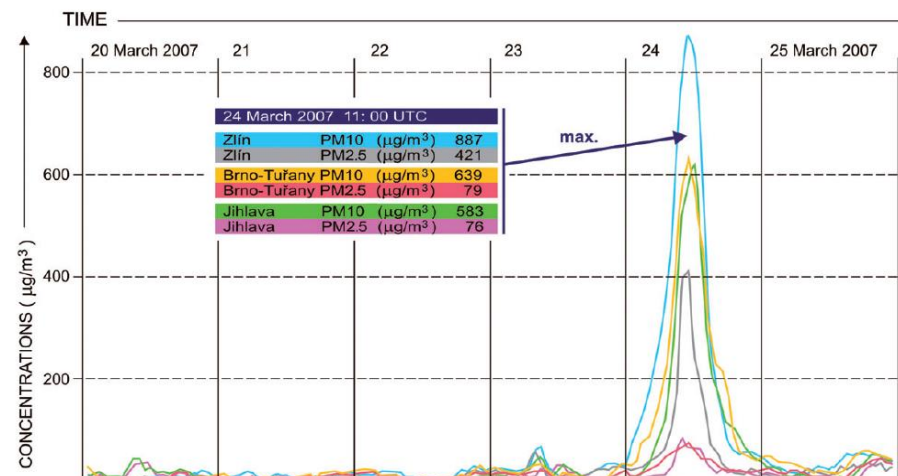
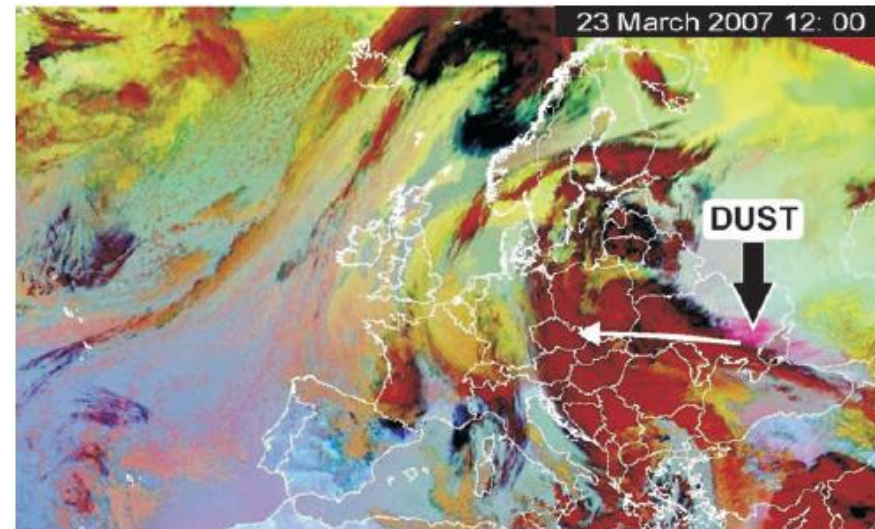
Matière organique :  
exopolymères,  
alcools...



Kirpes et al., 2020

## 1.2. Source terrigène

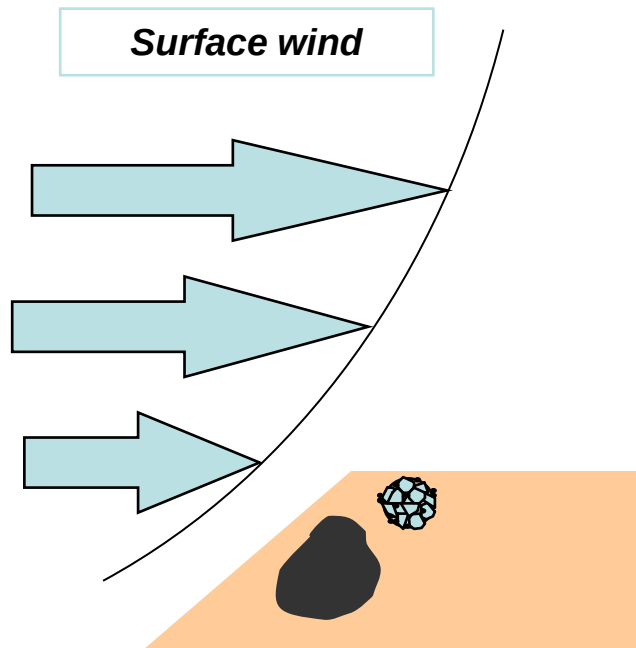
Différentes types de sources: déserts, sols cultivés...



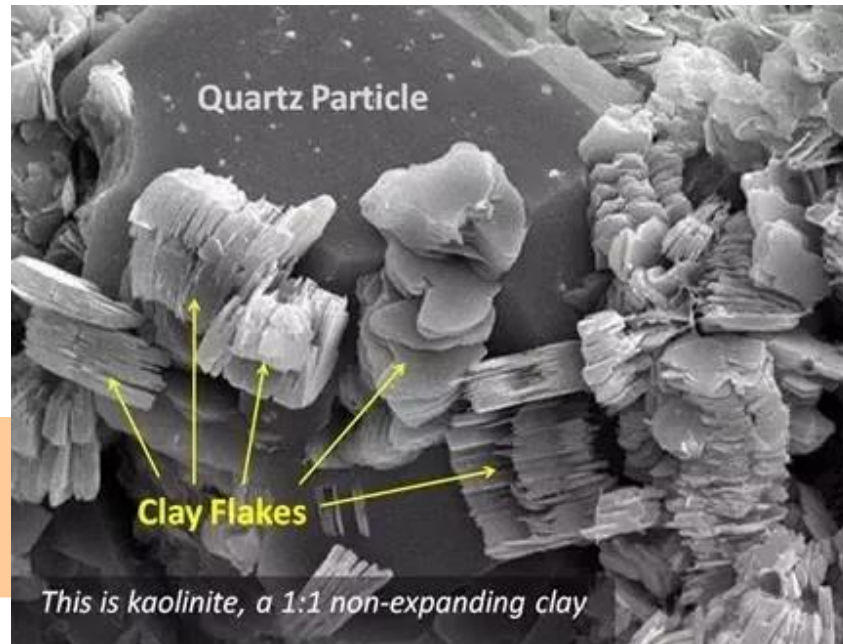
➔ Emissions de particules terrigènes sporadiques, spatialement hétérogènes et parfois très intenses

## 1.2. Source terrigène : formation

Le processus d'érosion éolienne est à l'origine de l'émission d'aérosols terrigènes

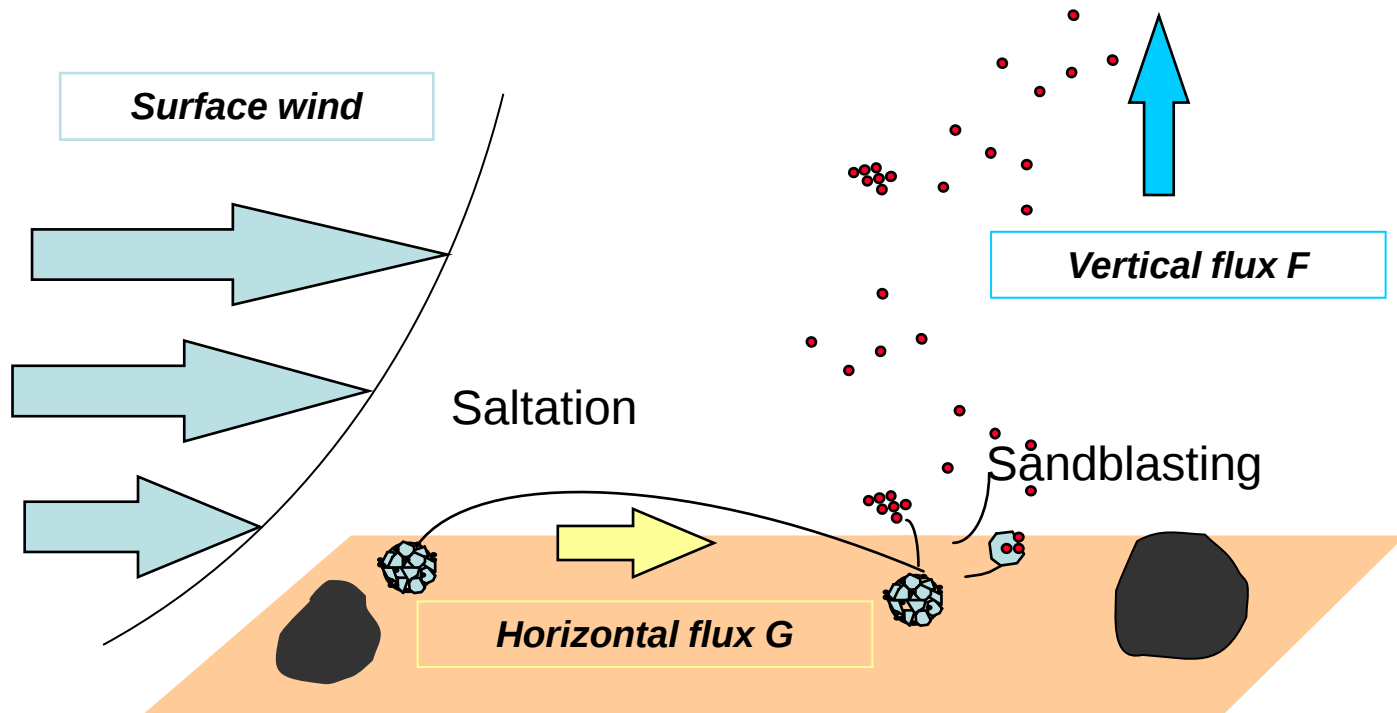


Sols arides = mélange de sable (quartz) et d'argiles (ici kaolinite)



## 1.2. Source terrigène : formation

Le processus d'érosion éolienne est à l'origine de l'émission d'aérosols terrigènes

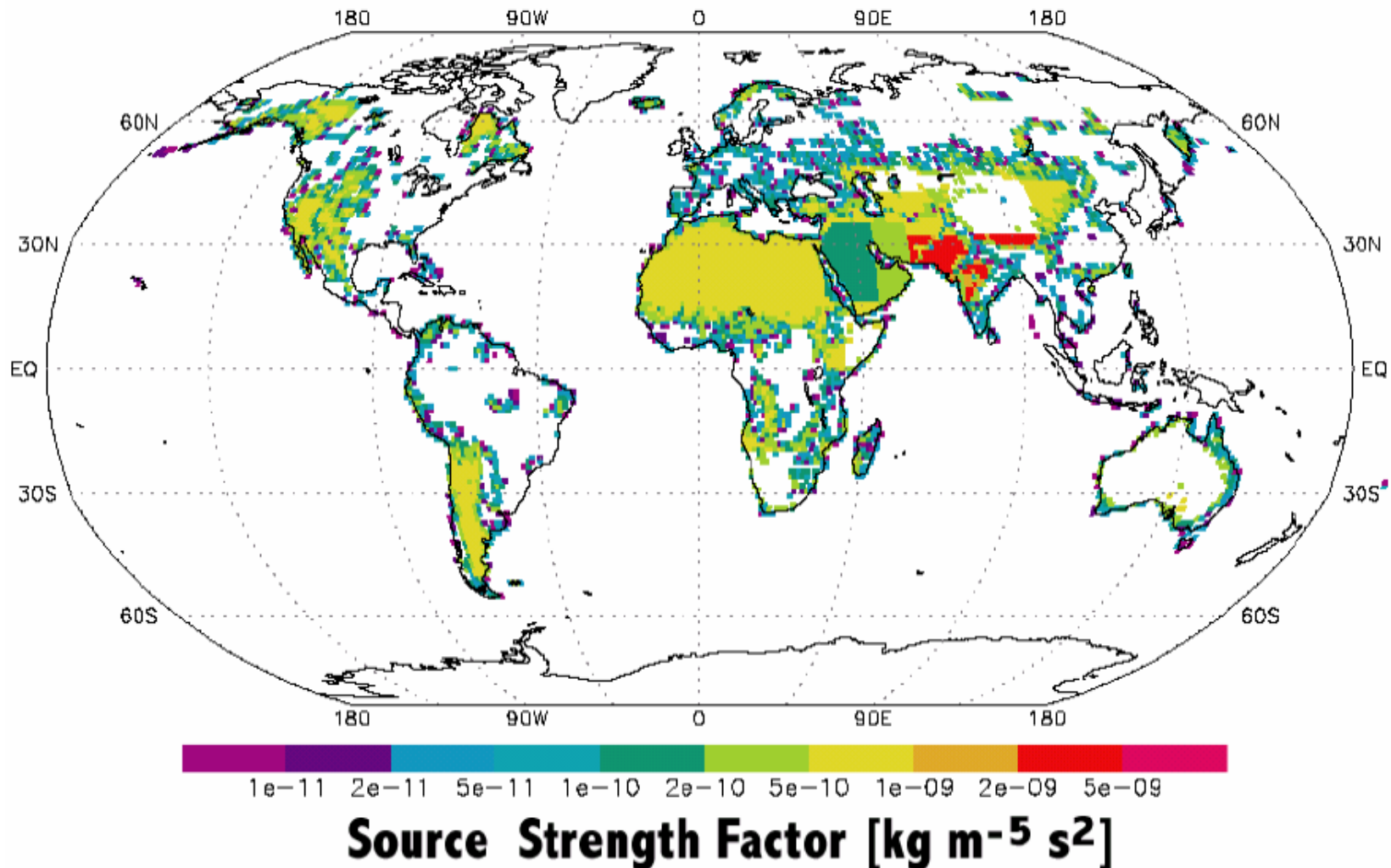


<https://youtu.be/OcialVwLrGg>

➡ Paramètres critiques pour l'émission: vitesse du vent et nature du sol (texture, hauteur de rugosité..)

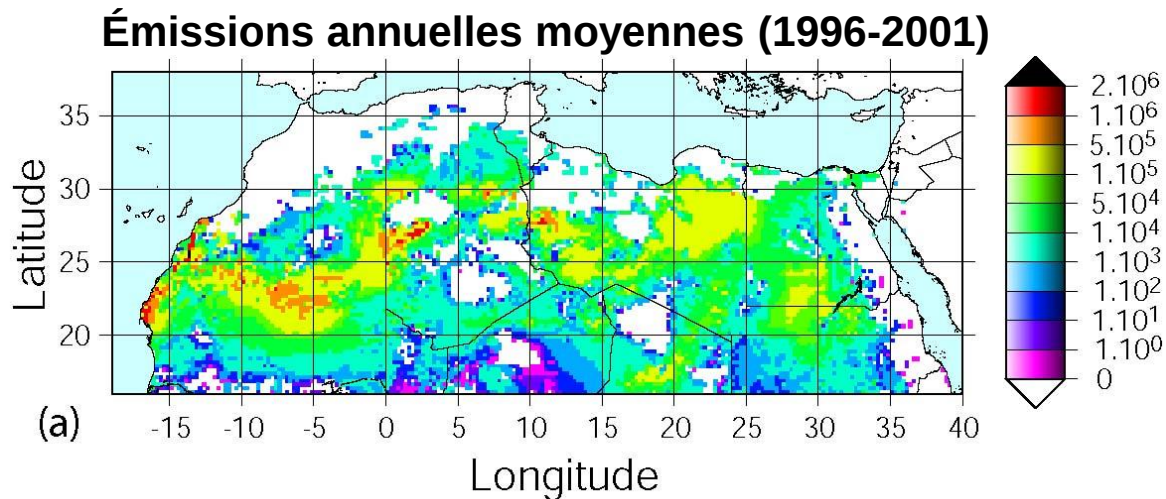
## 1.2. Source terrigène : emission

Répartition des sources d'émissions d'aérosols terrigènes



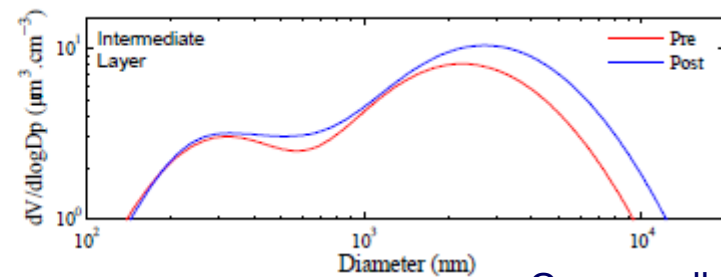
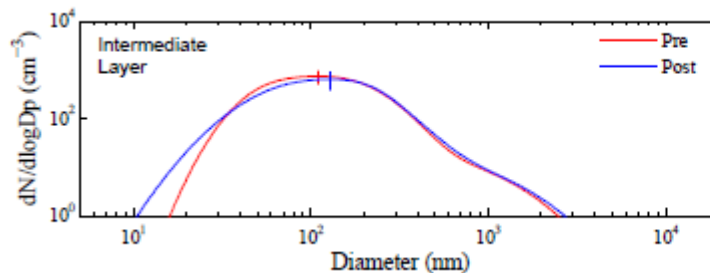
## 1.2. Source terrigène : emission

Répartition des sources d'émissions d'aérosols terrigènes au Sahara



Laurent et al., 2008

Granulométrie typique de poussières désertiques en région source

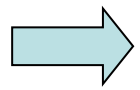


Crumeeyrolle et al., 2008

➡ Mise en évidence d'un mode fin centré vers  $0.2 \mu\text{m}$  et d'un mode grossier centré vers  $2 \mu\text{m}$

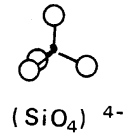
## 1.2. Source terrigène : Chimie

---



Composition chimique directement liée aux minéraux constituant le sol émetteur

- Minéraux :
    - Ceux comprenant du Si et Al: alumino-silicates
    - Ceux sans Si:
      - Oxydes
      - Evaporites
- } < 20% des poussières minérales

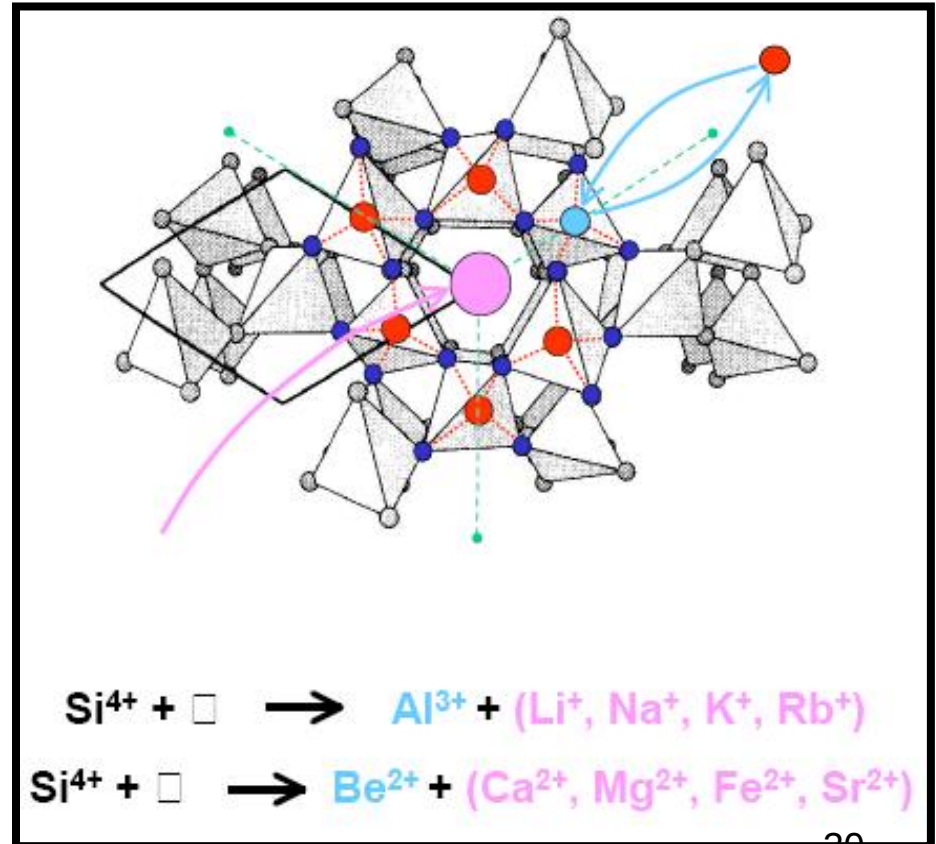
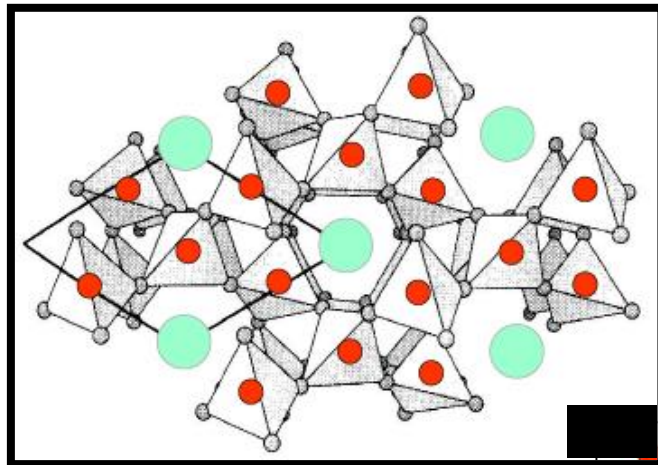


# 1.2. Source terrigène : Chimie

## Les alumino-silicates

- Les principales espèces:

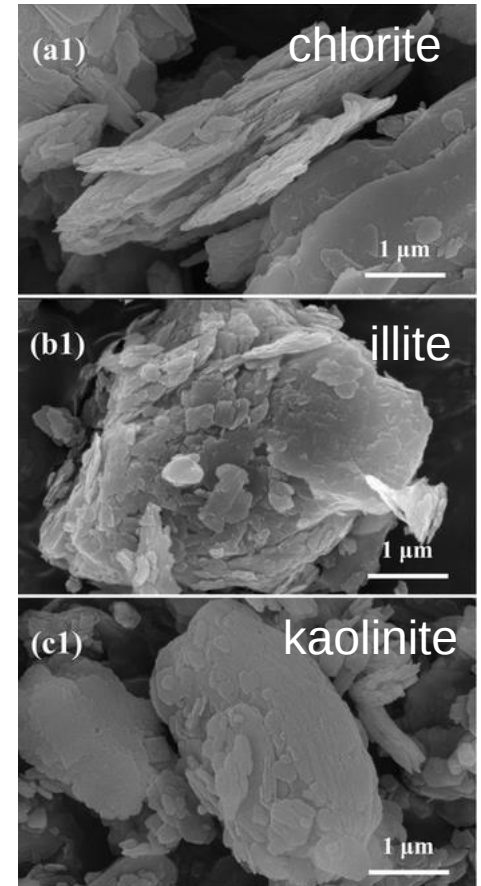
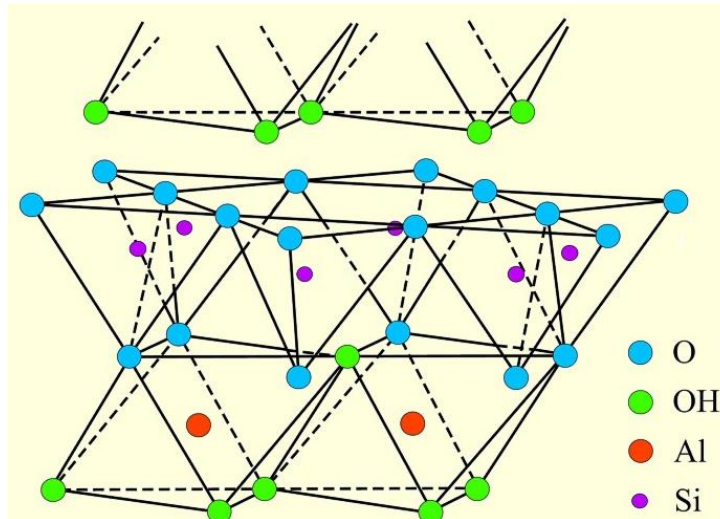
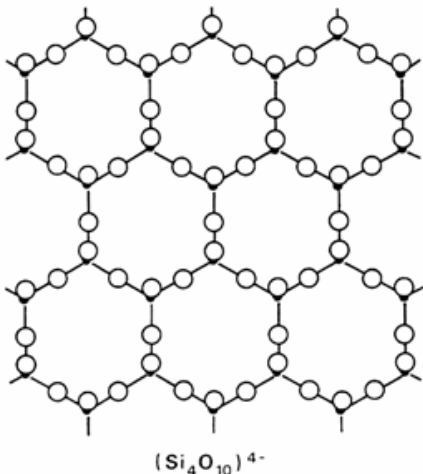
1. Le quartz:  $\text{SiO}_2$



# 1.2. Source terrigène : Chimie

## les alumino-silicates

- Les principales espèces:
  1. Le quartz:  $\text{SiO}_2$
  2. Les argiles = phyllosilicates
    - **Kaolinite**:  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
    - **Illite**:  $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
    - **Chlorite**:  $(\text{Mg,Al,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
    - **Montmorillonite**:  
 $(\text{Na,Ca})_{0.3}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$

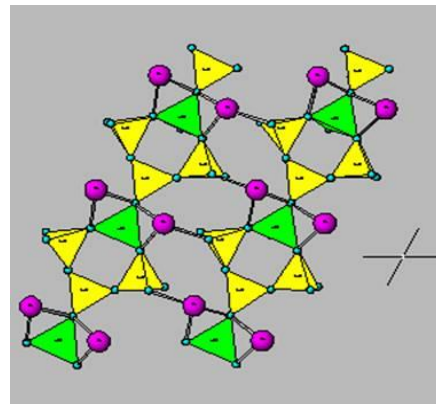
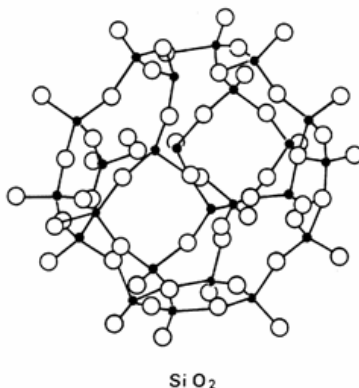


Xie et al., 2020

# 1.2. Source terrigène : Chimie

## les alumino-silicates

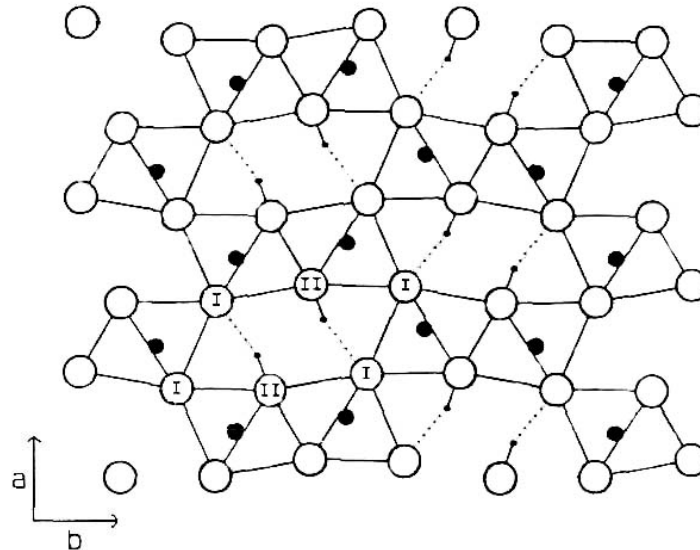
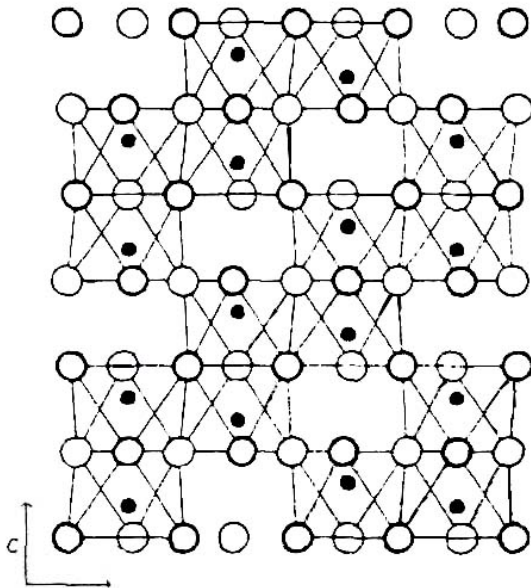
- Les principales espèces:
  1. Le quartz:  $\text{SiO}_2$
  2. Les argiles = phyllosilicates
  3. Les feldspaths = tectosilicates
    - **Orthose** (ou feldspath potassique, en deux variétés minéralogiques l'Orthoclase et le Microcline) :  $6 \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{O}$
    - **Albite** (ou feldspath sodique) :  $6 \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}$
    - **Anorthite** (ou feldspath calcique) :  $6 \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}$



## 1.2. Source terrigène : Chimie

### les oxydes

- Les oxydes de fer:
  - l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et la goethite ( $\text{FeOOH}$ )



Structure cristalline de l'hématite et de la goethite, les ronds blancs représentent les oxygènes ou les hydroxyles ; les ronds noirs, les atomes de fer, d'après [Eggleton \(1988\)](#).

## 1.2. Source terrigène : Chimie

---

### les (hydr)oxydes

- Les (hydr)oxydes de fer:
  - l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et la goethite ( $\text{FeOOH}$ )
- Les (hydr)oxydes d'Aluminium:
  - le spinelle ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) et la gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$
- Les oxydes de Titane (Anatase, rutil  $\text{TiO}_2$ ), oxydes métalliques divers

## 1.2. Source terrigène : Chimie

---

### les (hydr)oxydes

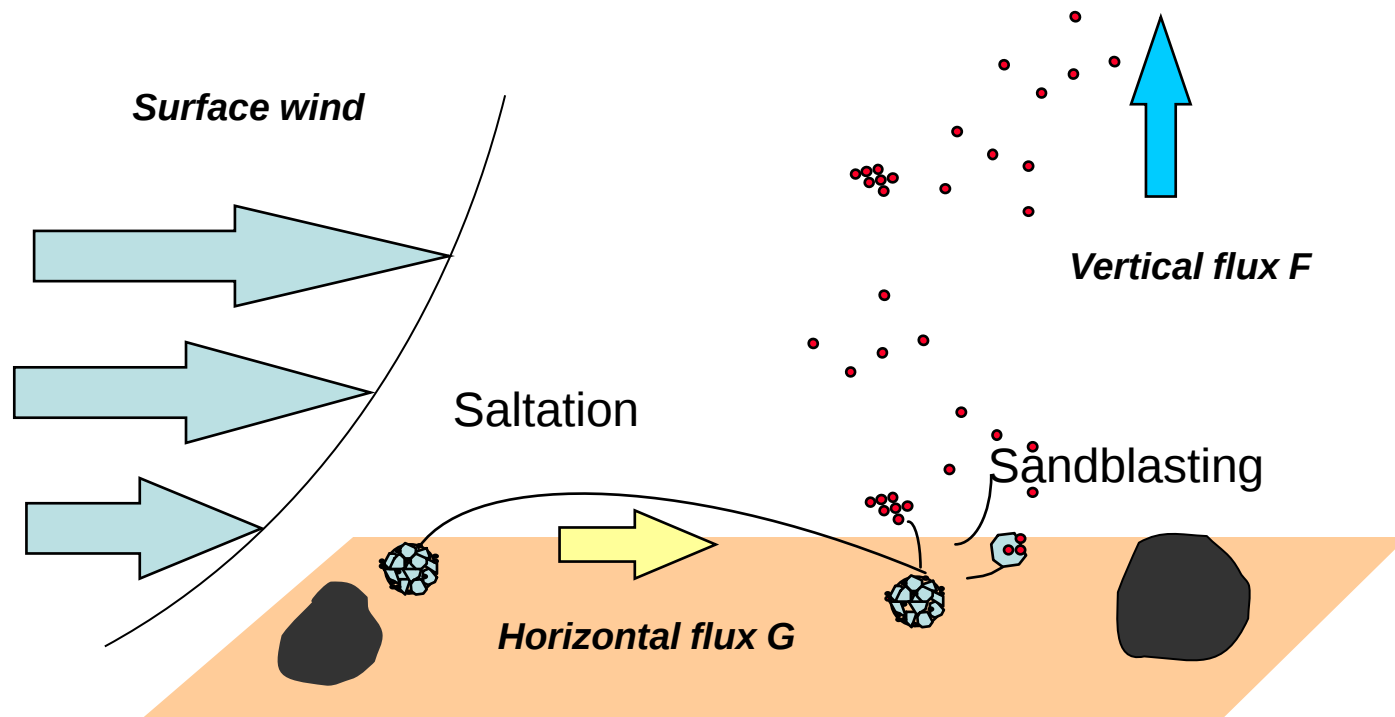
- Les (hydr)oxydes de fer:
  - l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et la goethite ( $\text{FeOOH}$ )
- Les (hydr)oxydes d'Aluminium:
  - le spinelle ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) et la gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$
- Les oxydes de Titane (Anatase, rutil  $\text{TiO}_2$ ), oxydes métalliques divers

### les évaporites

- Les carbonates (calcite:  $\text{CaCO}_3$ , dolomite  $\text{MgCO}_3$ )
- Les sulfates (gypse:  $\text{CaSO}_4$ , ...)

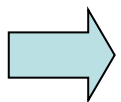
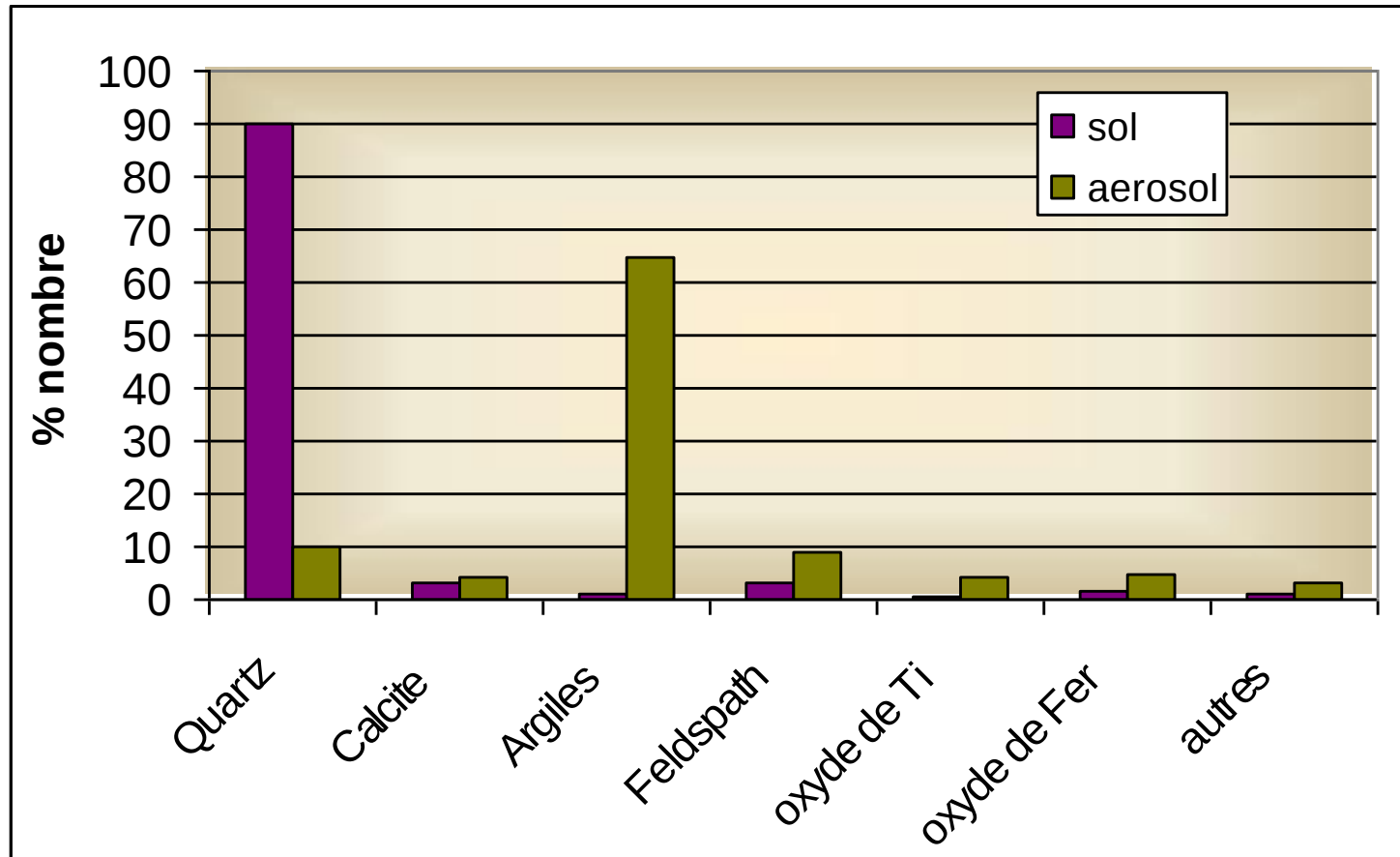
## 1.2. Source terrigène : Chimie

Les processus de saltation/sandblasting entraînent un **fractionnement minéralogique**



## 1.2. Source terrigène : Chimie

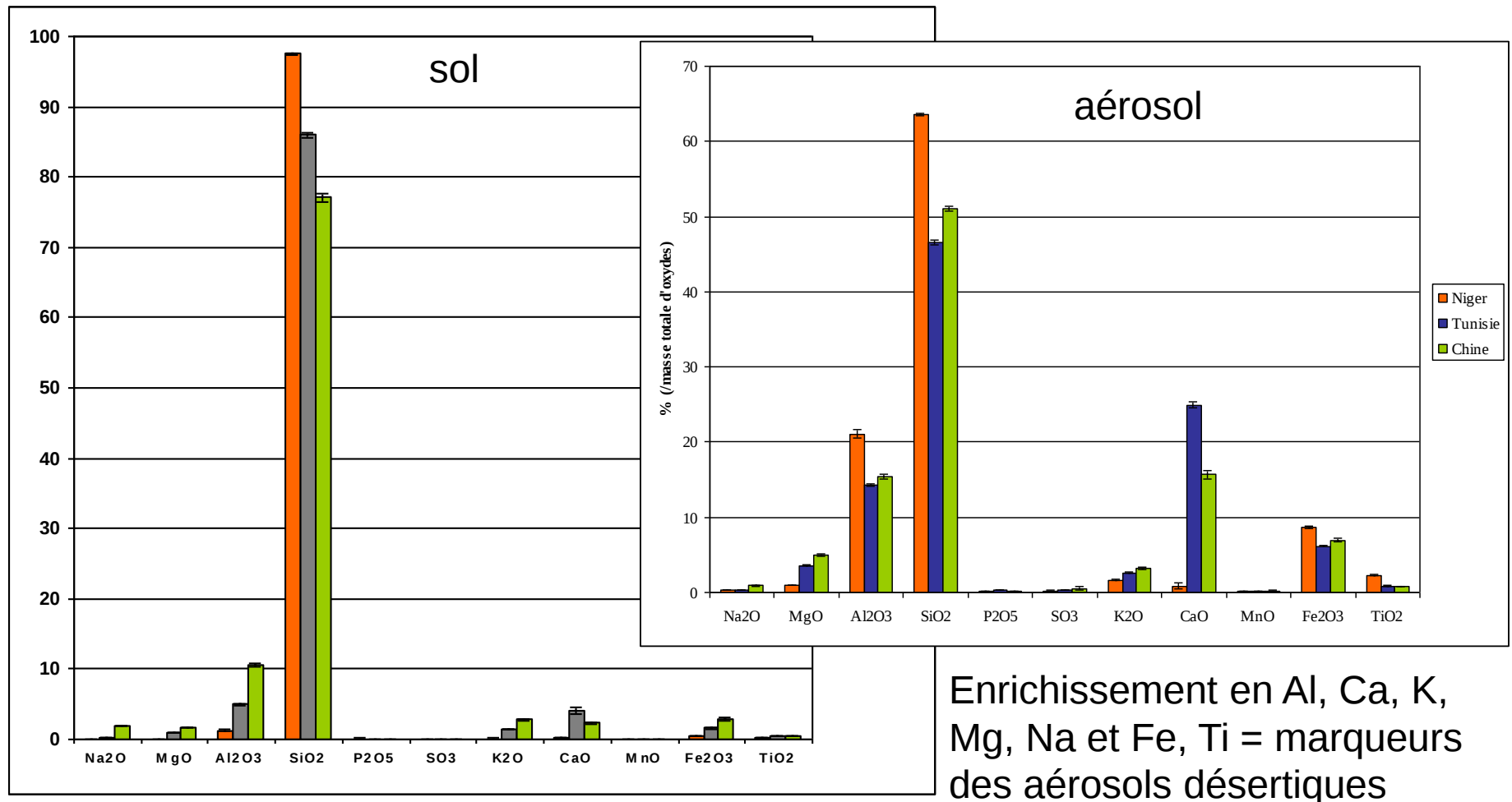
Les processus de saltation/sandblasting entraîne un **fractionnement minéralogique**



Enrichissement en petits grains qui sont essentiellement des argiles, des feldspaths et des oxydes...

## 1.2. Source terrigène : Chimie

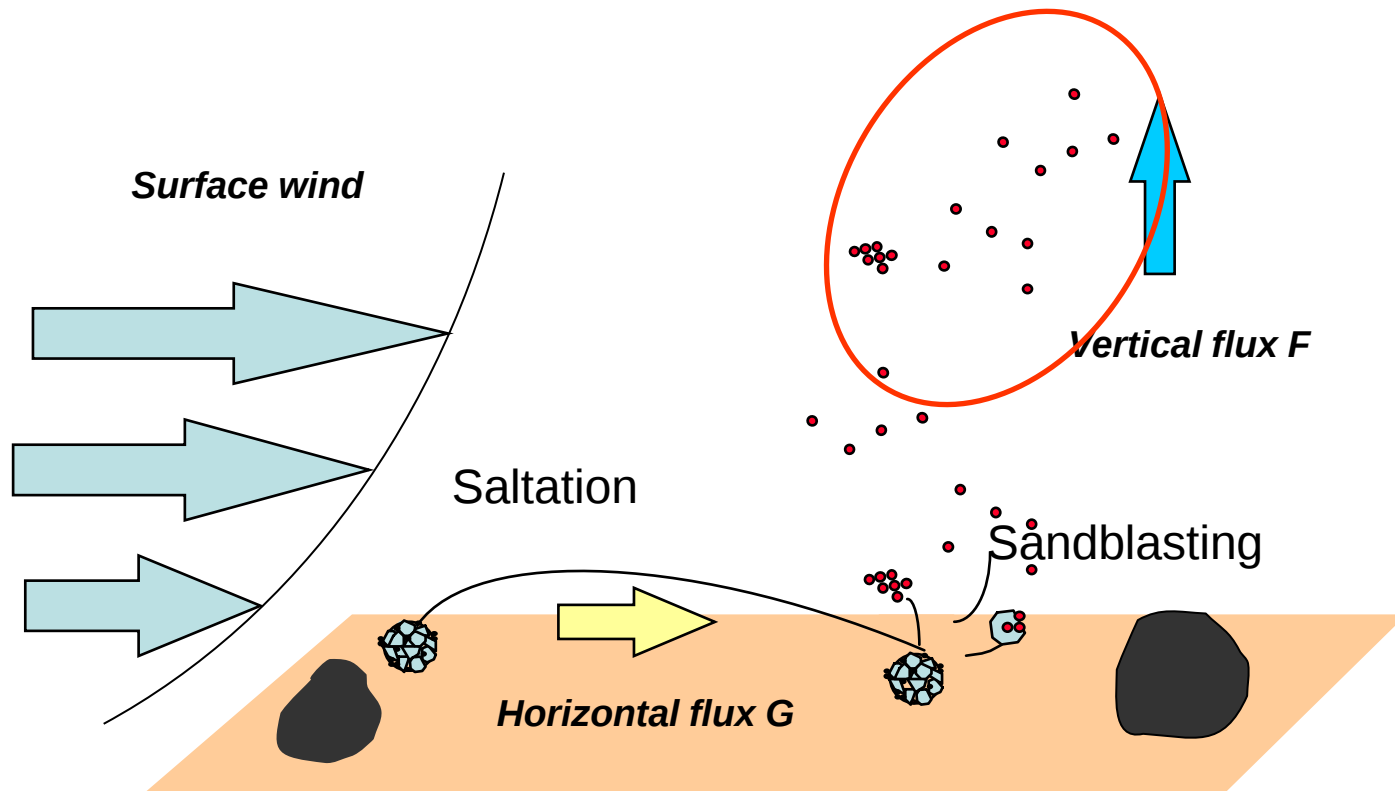
... et donc un fractionnement chimique



## 1.2. Source terrigène : Au final

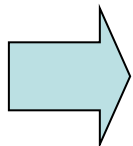
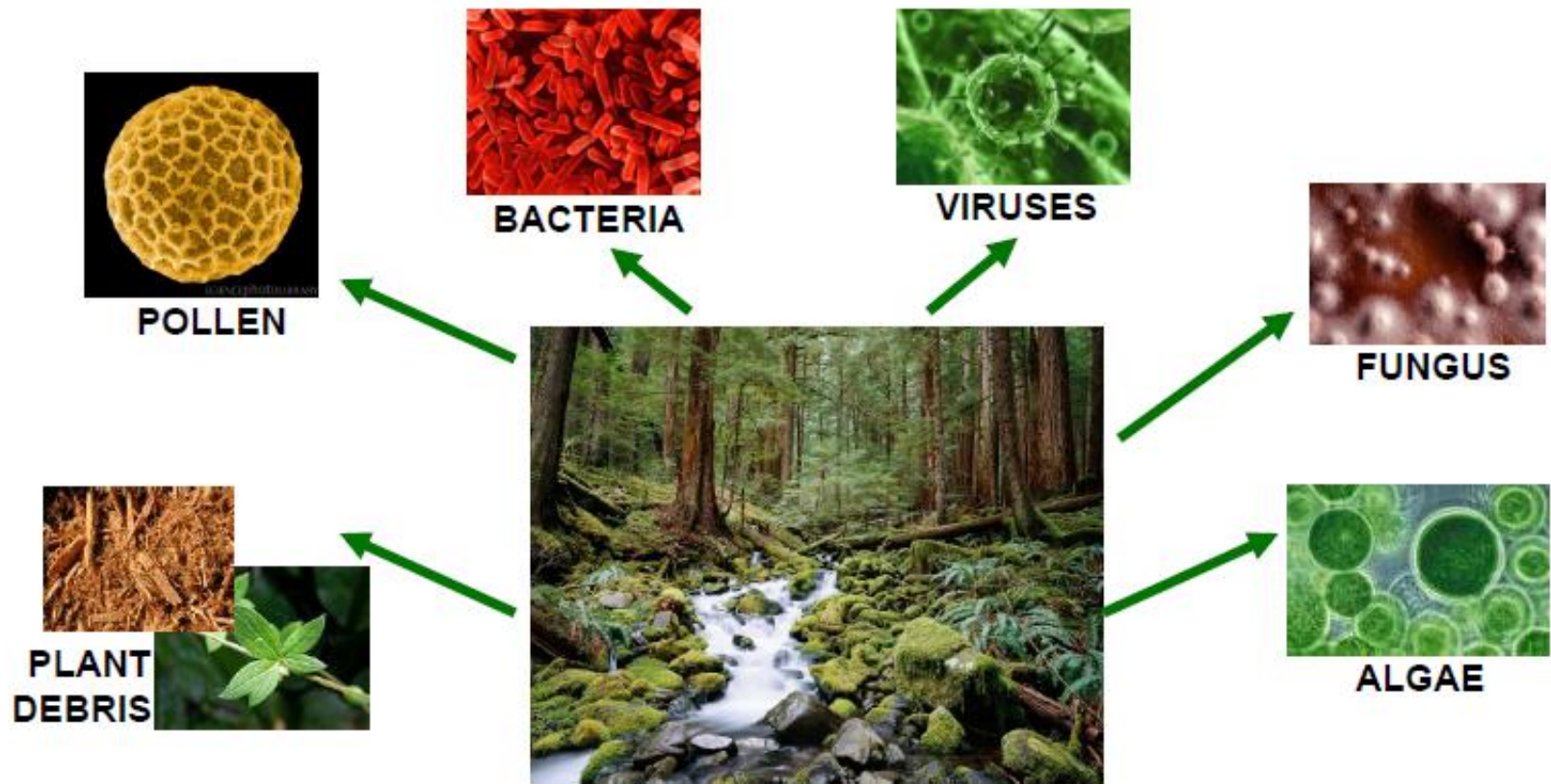
Essentiellement des argiles avec  
toujours du quartz et plus ou moins  
riche en minéraux évaporites

Marqueurs: Al, Si, Fe +/- Ca



# 1.3. Source biogénique

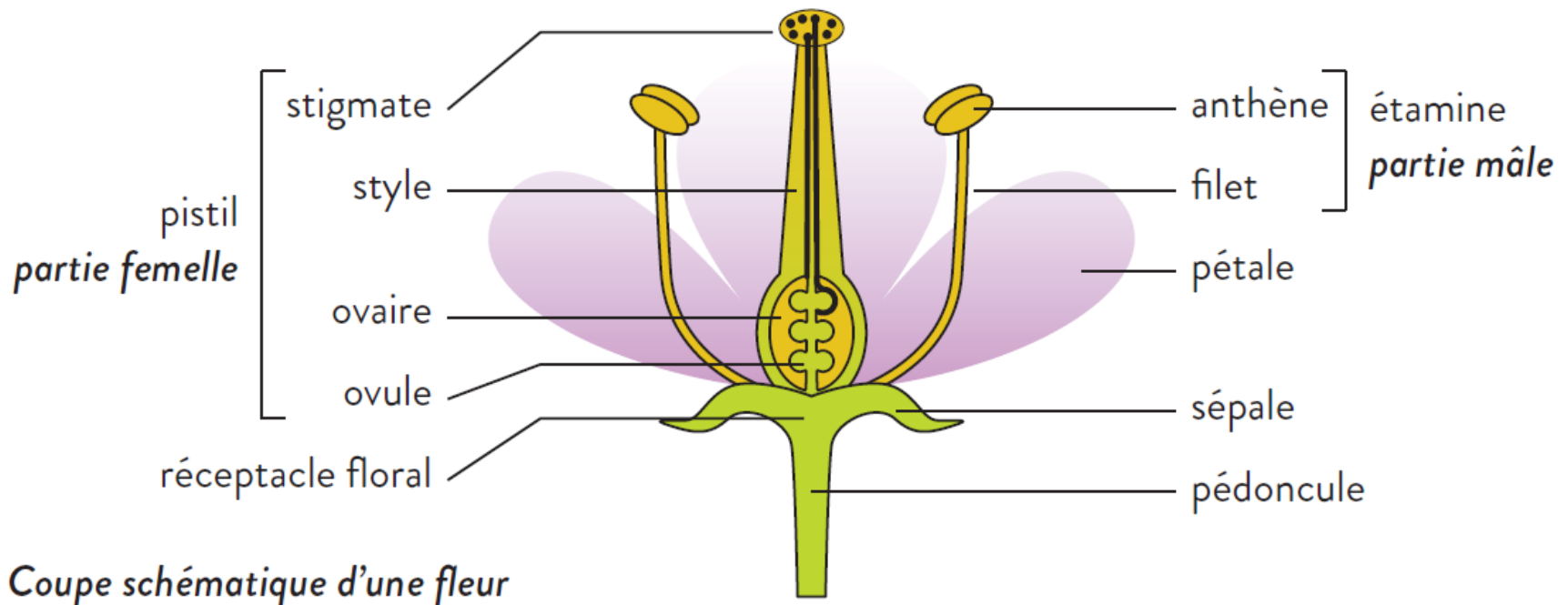
Aérosols Primaires Biologiques (Primary biological aerosol particles (PBAP))  
ou Bioaérosols



Grande diversité d'aérosols biologiques

## 1.3. Source biogénique : emission

Le pollen est un petit grain de poussière, le plus souvent jaune, libéré par les anthères des étamines (partie mâle de la plante) et se dépose sur le pistil pour féconder la plante (partie femelle).

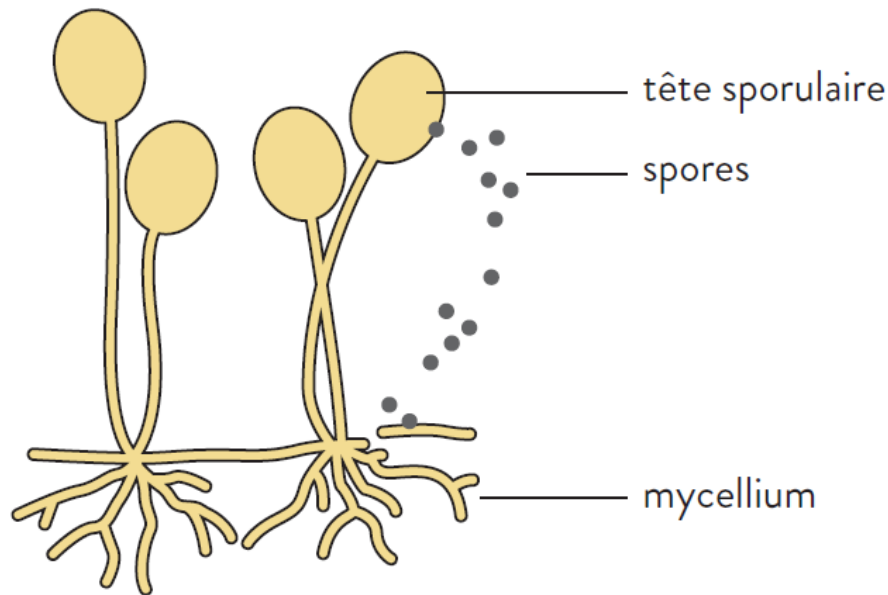


## 1.3. Source biogénique : emission

---

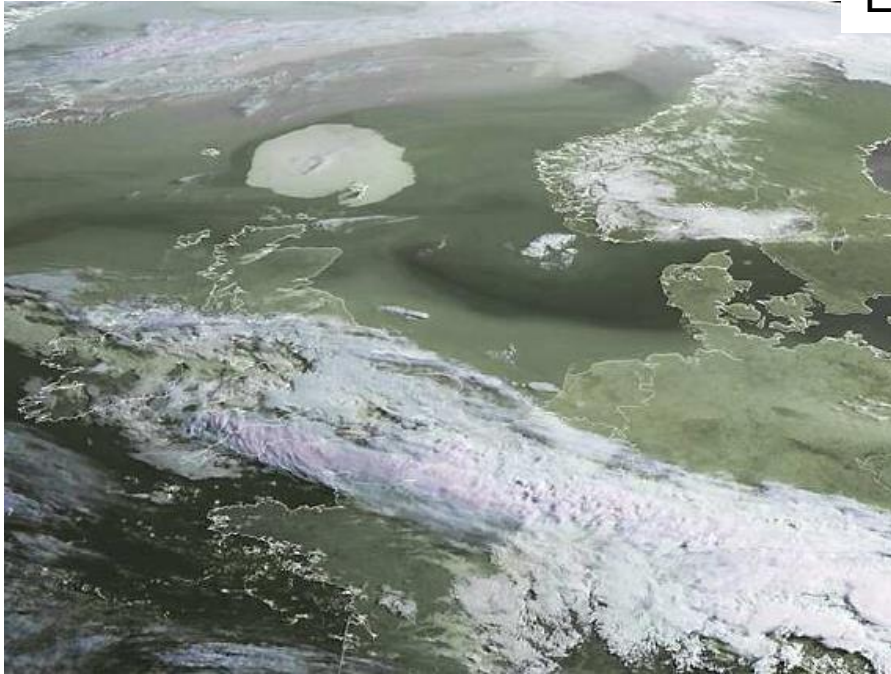
Les moisissures utilisent deux méthodes pour se reproduire, une reproduction sexuée (deux individus), et une reproduction asexuée (un individu). C'est lors de cette dernière que la moisissure produit des spores disséminées en grande quantité dans l'air qui peuvent donner naissance à une autre moisissure. Les spores se développent sur un terrain propice (zones humides, végétaux coupés, etc.).

*Représentation schématique  
de la reproduction asexuée  
des moisissures*



# 1.3. Source biogénique : emission

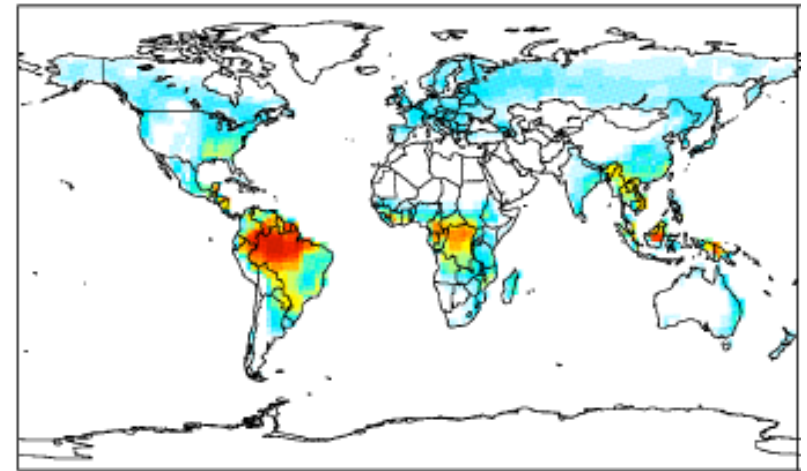
Émission annuelle de spores de champignon



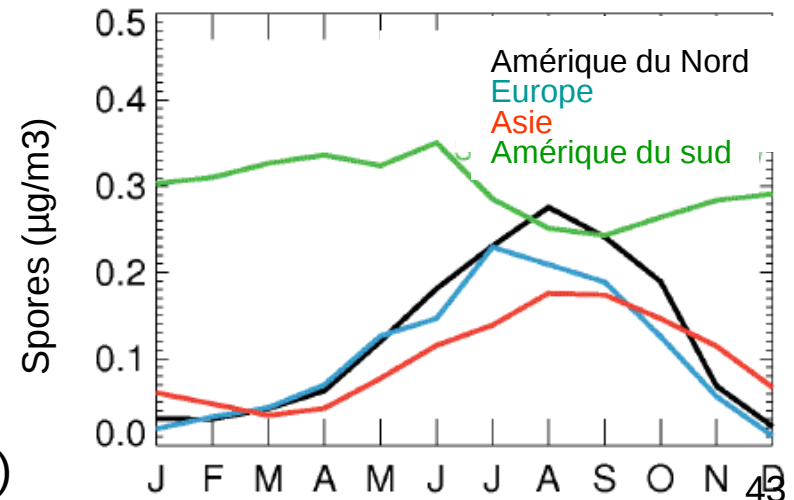
Transport de pollen au dessus de l'Europe  
(2008)

➔ Emissions de particules biogéniques  
saisonnnières, liées aux zones humides  
et parfois très intenses

Environ 1000 Tg/an (Henze et al., 2008)



0.0 0.3 0.6 0.9 1.2 [g m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>]

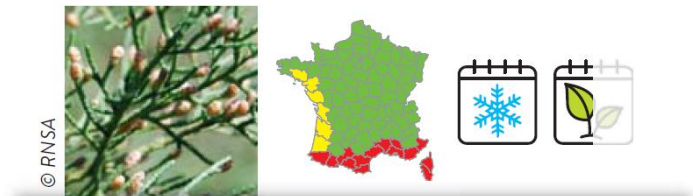


# 1.3. Source biogénique : emission

## ARBRES



AULNE

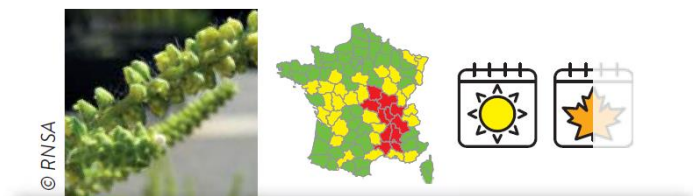


CYPRÈS

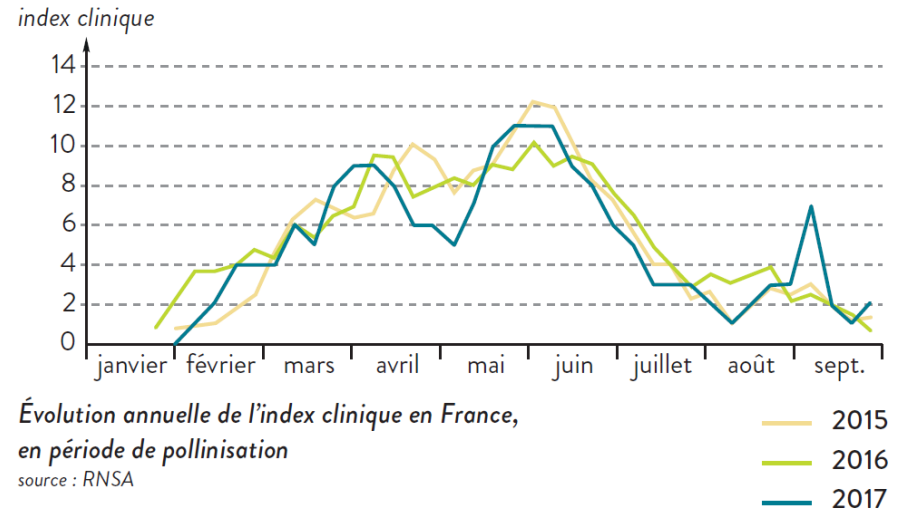


OLIVIER

## HERBACÉES

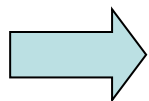
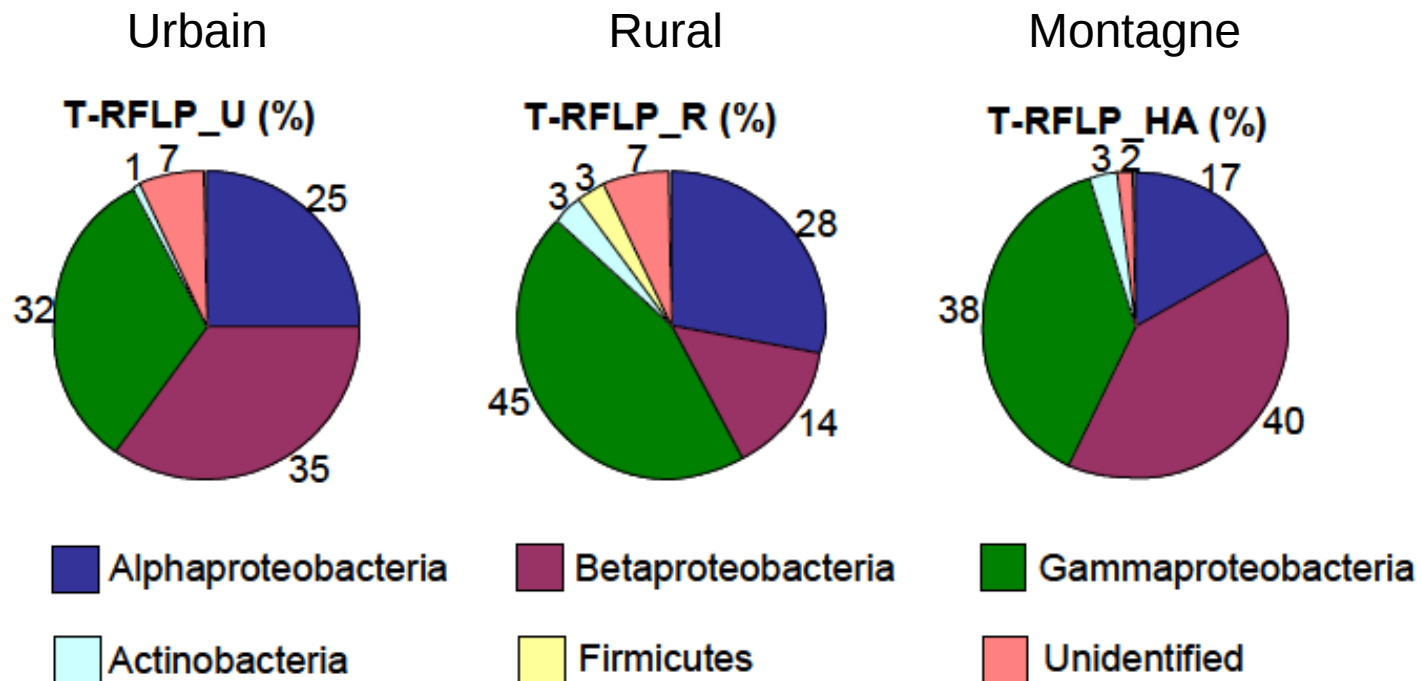


AMBROISIE



# 1.3. Source biogénique: composition

Différentes espèces de bactéries obtenues sur des filtres d'aérosols dans différents environnements



Grande diversité au sein même d'un type de PBAP

# 1.3. Source biogénique : Emission

|                            | Global emissions<br>[Tg a <sup>-1</sup> ]                                                         | Number<br>concentration<br>[# m <sup>-3</sup> ] | Mass<br>concentration<br>[µg m <sup>-3</sup> ] |
|----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Bacteria                   | 0.4–28                                                                                            | ~10 <sup>4</sup>                                | ~0.1                                           |
| Fungal spores              | 8–190                                                                                             | ~10 <sup>3</sup> –10 <sup>4</sup>               | ~0.1–1                                         |
| Fungal hyphal<br>fragments |                                                                                                   | ~10 <sup>3</sup>                                |                                                |
| Pollen                     | 47–84                                                                                             | ~10 (up to ~10 <sup>3</sup> )                   | ~1                                             |
| Plant debris               |                                                                                                   |                                                 | ~0.1–1                                         |
| Algae                      |                                                                                                   | ~100 (up to ~10 <sup>3</sup> )                  | ~10 <sup>-3</sup>                              |
| Fern spores                |                                                                                                   | ~10 (up to ~10 <sup>3</sup> )                   | ~1                                             |
| Viral particles            |                                                                                                   | ~10 <sup>4</sup>                                | ~10 <sup>-3</sup>                              |
| Total PBA                  | <10 (dominated by plant<br>debris and fungal spores)<br>to ~1000 (includes cellular<br>fragments) |                                                 |                                                |

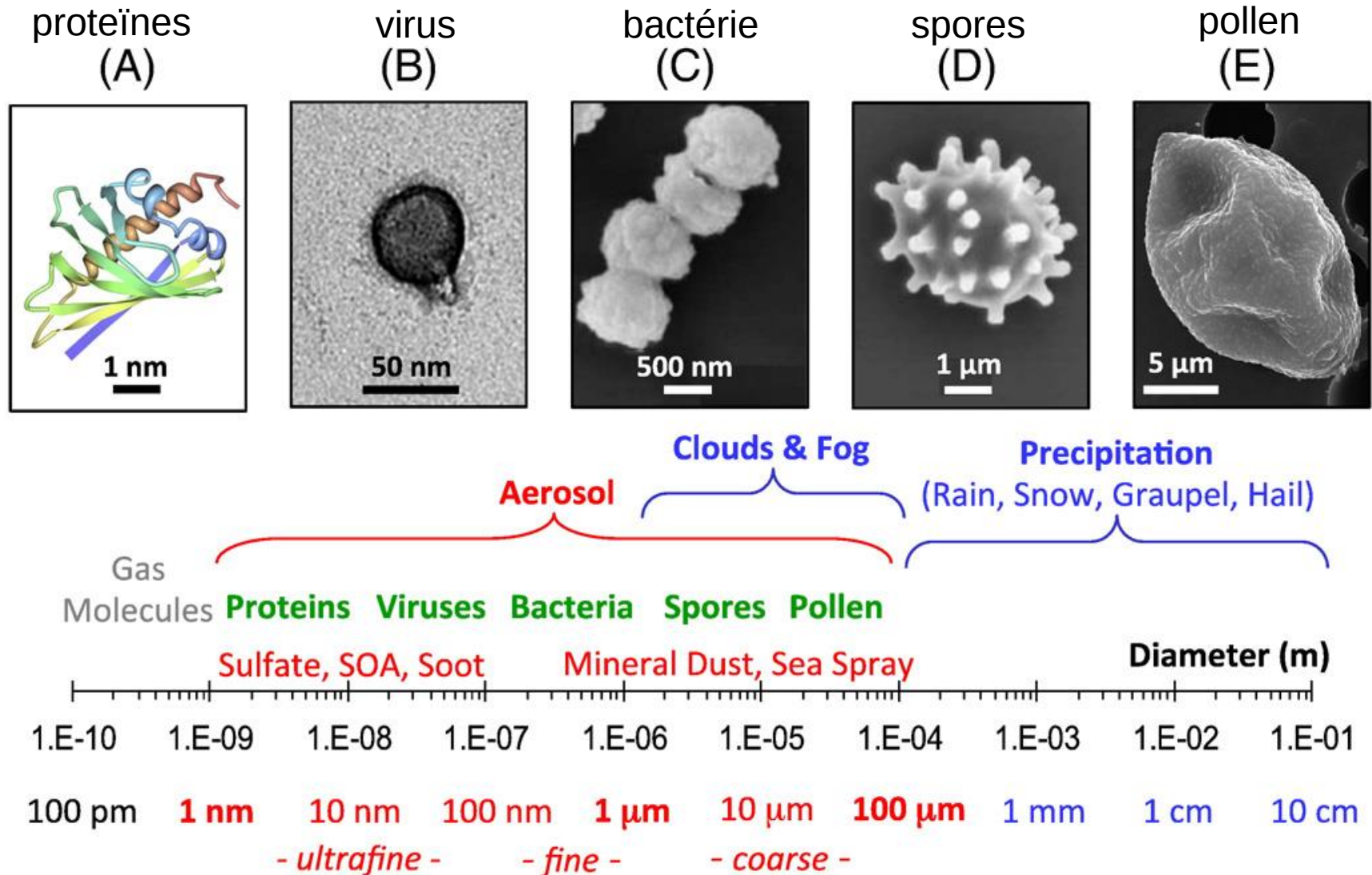
Fröhlich-Nowoisky et al., 2016

Contribution globale par  
rapport aux autres types  
d'aérosols

→ peu visible en masse

|                               | Global emissions<br>[Tg a <sup>-1</sup> ] | Mass burden<br>[Tg] |
|-------------------------------|-------------------------------------------|---------------------|
| Carbonaceous aerosols         |                                           |                     |
| Primary organic (0–2 µm)      | 95                                        | 1.2                 |
| Biogenic (PBA)                | 35                                        | 0.2                 |
| Biomass burning & fossil fuel | 58                                        | –                   |
| Black carbon (0–2 µm)         | 10                                        | 0.1                 |
| Secondary organic             | 28                                        | 0.8                 |
| Biogenic                      | 25                                        | 0.7                 |
| Anthropogenic                 | 3.5                                       | 0.08                |
| Sulfates                      | 200                                       | 2.8                 |
| Nitrates                      | 18                                        | 0.49                |
| Sea salt                      | 10,130                                    | 15                  |
| Desert/soil dust              | 1600                                      | 18 ± 5              |
| Anthropogenic total           | 312                                       | 3.1                 |
| Biogenic total                | 117                                       | 2.1                 |

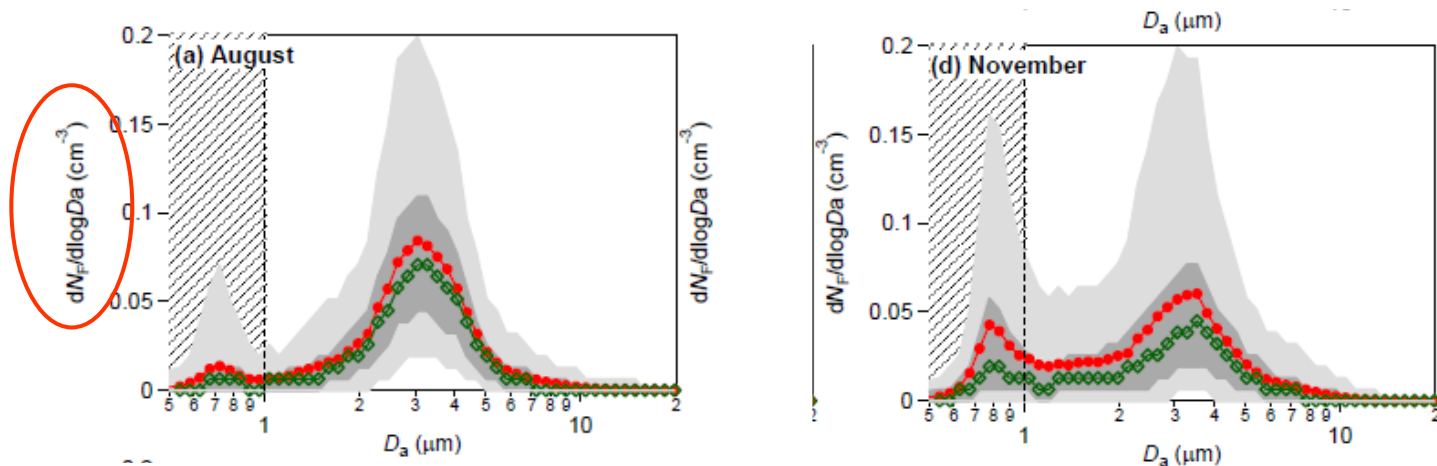
# 1.3. Source biogénique : taille



# 1.3. Source biogénique : saisonnalité

La distribution granulométrique en PBAB est variable dans le temps selon la prédominance de tel ou tel aérosol biologique:

*Mesure granulométrique des PAPB à Vienne*



Granulométrie des PBAP en fonction de la saison

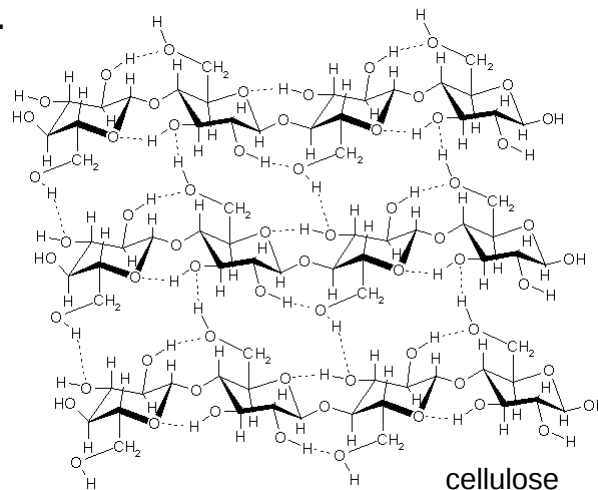
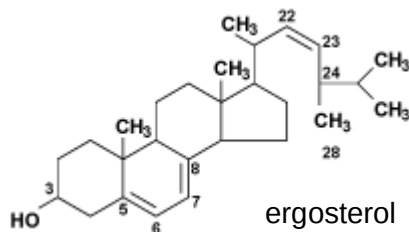
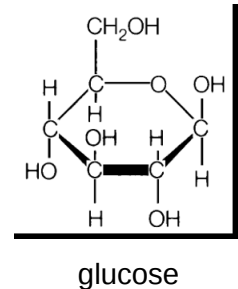
Prédominance des pollens

Développement des virus et des bactéries

# 1.3. Source biogénique: chimie

Très grande diversité de molécules organiques dont essentiellement:

- Sucre (glucose, fructose... constituant de la membrane cellulaire)
- Acides carboxyliques (produits par bactéries/virus)
- Protéïnes / acides aminés (membranes de tous les bioaérosols)
- **Endotoxines = acides gras** (membrane bactérienne)
- **Peptidoglycane** (molécule responsable de la rigidité des parois bactériennes)
- Polyols: Mannitol ou **Ergostérol** (lipide constituant la membrane des fungus)
- **Cellulose** (débris végétaux)...

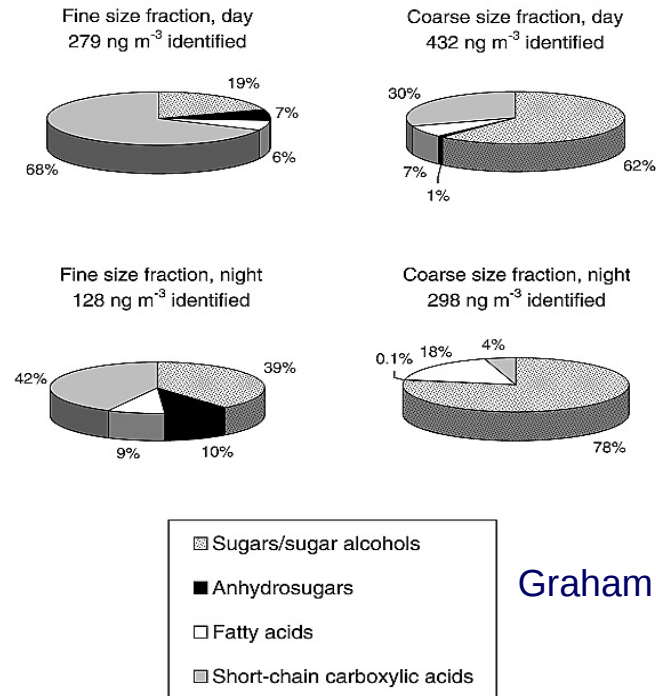


# 1.3. Source biogénique: chimie

Composition dépendante du:

- types de PBAP
- sols biogéniques
- l'espèce émettrice
- de la saison/de l'heure du jour
- des conditions météorologiques...

Composition de l'aérosol biogénique en Amazonie



Graham et al., 2003

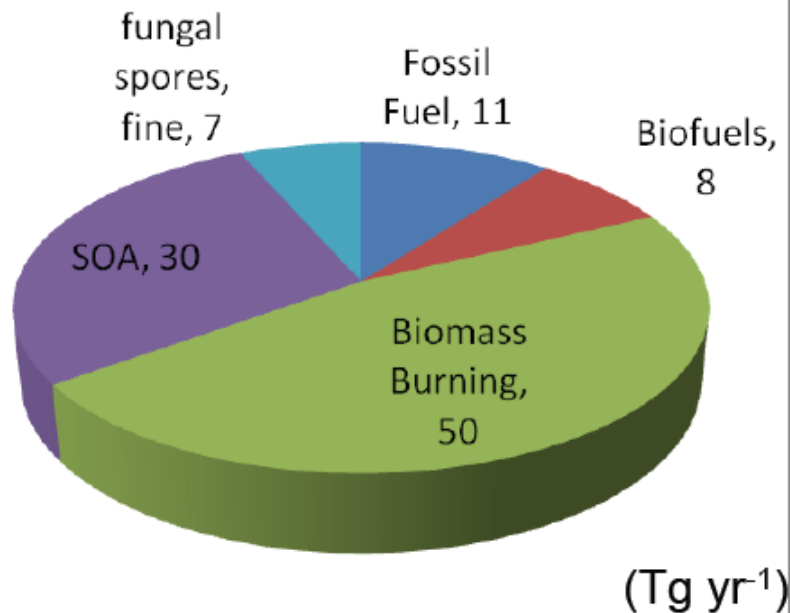
La caractérisation chimique des bioaérosols est importante pour estimer leur contribution dans la part de carbone organique des aérosols.

Toutefois la détermination des bioaérosols dans l'atmosphère se fait majoritairement par analyse microbiologique (piège de Hirst puis comptage cellulaire, PCR, ADN..) → voir Cours sur les bioaérosols M2 pro)

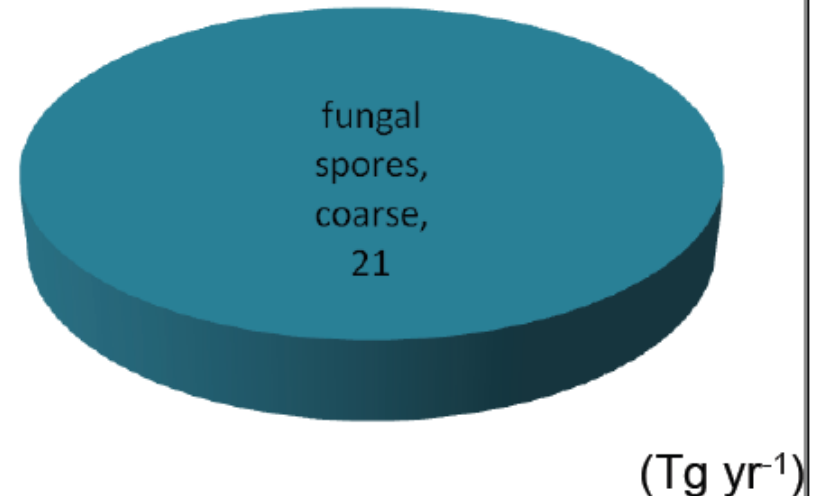
# 1.3. Source biogénique: conclusions

PBAB : Particules organiques de tailles variées dont le traçage est difficile car peu de marqueurs « chimiques » nets, nécessité de recourir à des méthodes biologiques.

**FINE OA SOURCES**



**COARSE OA SOURCE**



Heald and Spracklen, 2009

# 1.4. Cendres de combustion

---

Les cendres sont des résidus solides d'une matière consommée qui sont entraînées par les gaz de combustion.

Cendres volcaniques



Emission de l'Etna (2002)

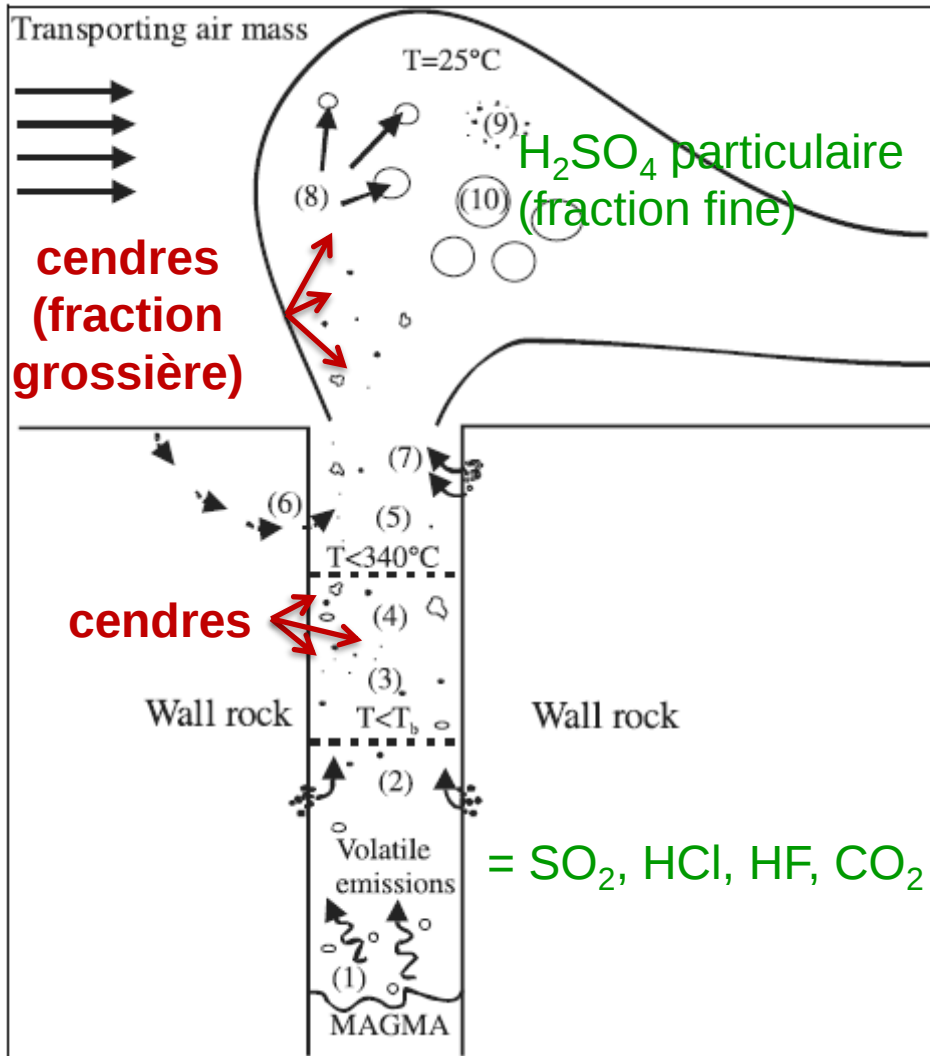
Emissions sporadiques et dépendantes  
du type de volcan

Cendres industrielles



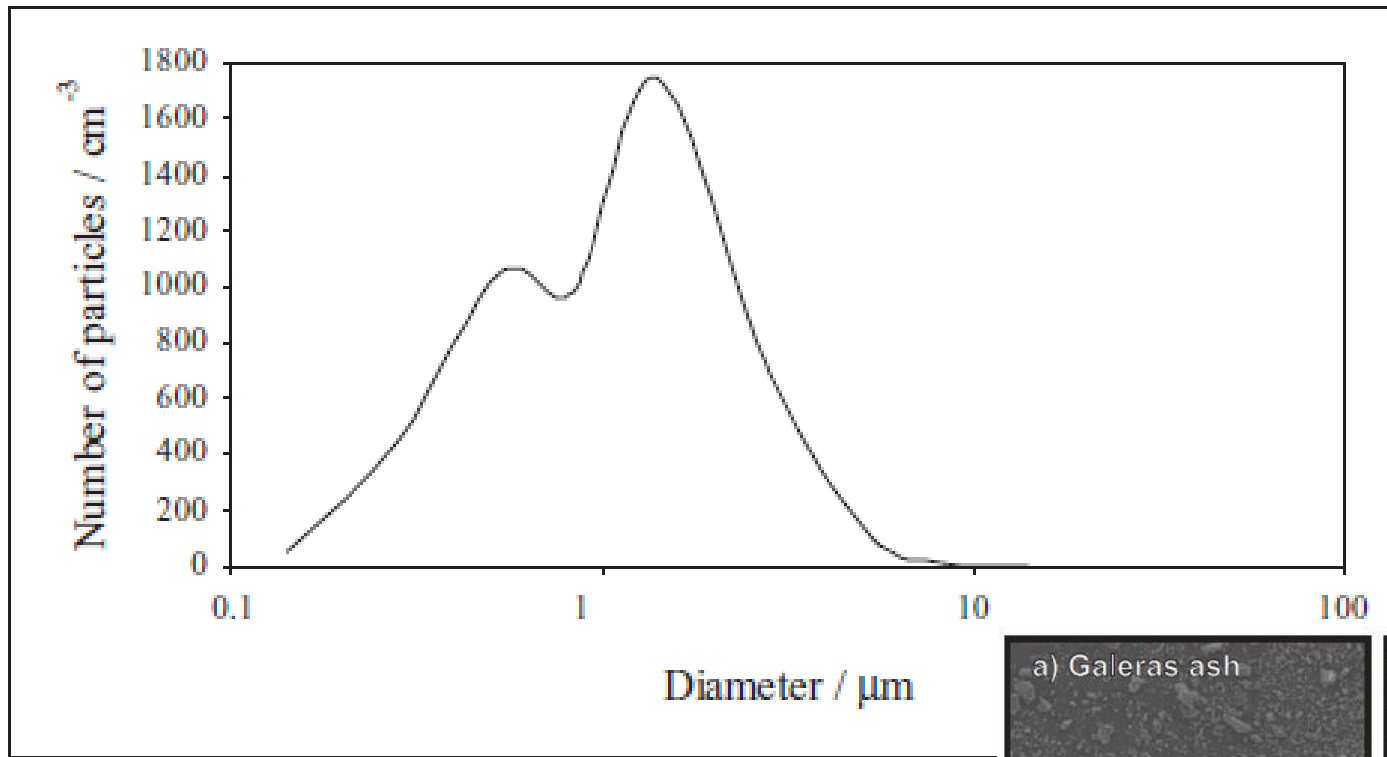
Emissions continues et très localisées

# 1.4.1. Cendres volcaniques: formation

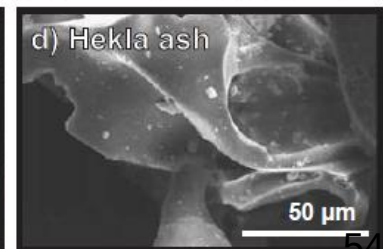
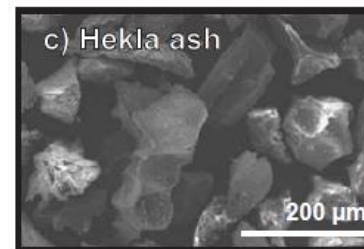
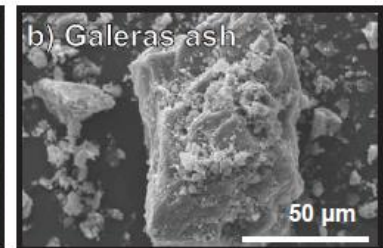
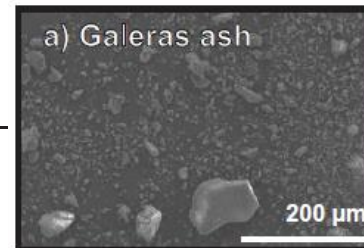


1. Fragment de magma
2. Erosion des particules de roches
3. Condensation d'espèces volatiles libérées par le magma
- 4.5. Lessivage de certaines espèces par le flux gazeux
- 6.7. interactions avec la roche des composés en phase gazeuse
8. Dissolution d'espèce en phase aqueuse
9. 10. Conversion gaz/particules et réactions en phase aqueuse

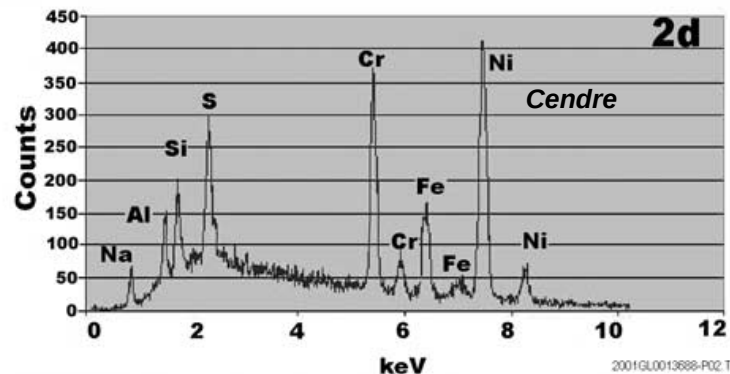
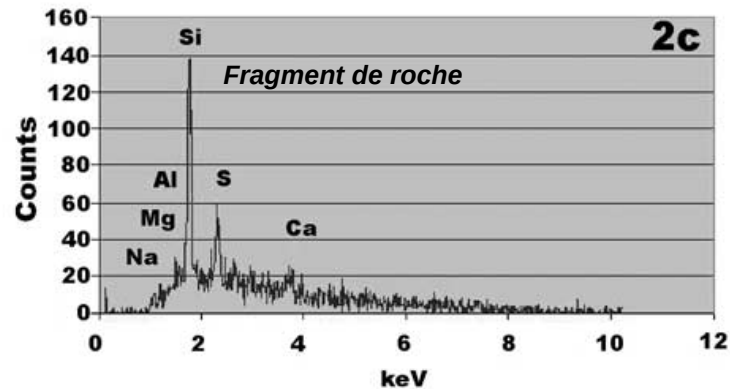
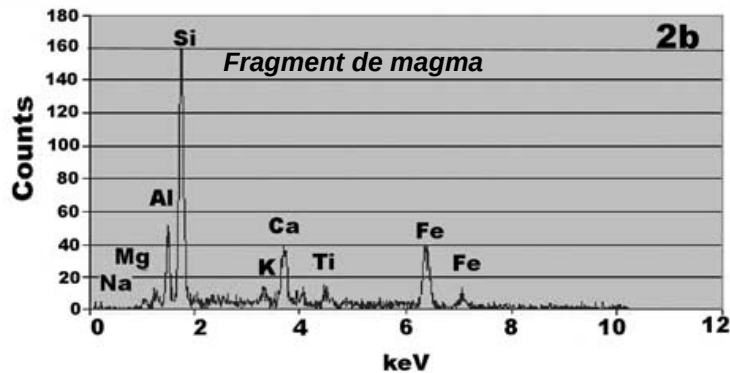
## 1.4.1. Cendres volcaniques: taille



Fraction grossière: mélange de bout de roche et de particules de « verres »



## 1.4.1. Cendres volcaniques: chimie



Composition chimique proche de celle de la roche et du magma avec un enrichissement en espèces volatiles (S, métaux)

Elles sont souvent chimiquement inertes

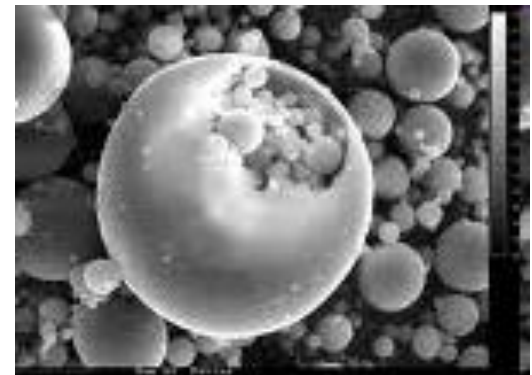
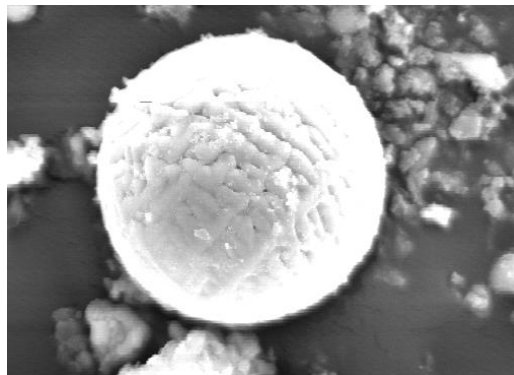
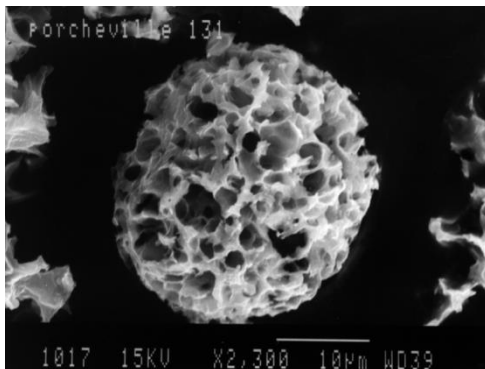
## 1.4.1. Cendres industrielles

---

Les cendres industrielles correspondent à des « bulles » de ce qui a été consommé: bois, fuel, charbon...

Il y a autant de composition chimique qu'il y a de combustibles, mais généralement ces cendres sont :

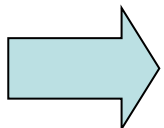
- Des particules ferro-aluminosilicatées enrichies en métaux volatiles (Charbon)
- Des particules carbonées et/ou soufrées enrichies aussi en métaux (fuel)



## 1.4.1. Cendres industrielles

Composition typique de cendres industrielles comparées à un aérosol terrigène

| %mass | FA fuel | FA charbon | Aérosol Saharien |
|-------|---------|------------|------------------|
| Al    | 1.4     | 9.8        | 8.4              |
| Si    | 3.7     | 21.7       | 22.8             |
| Cd    | 0.17    | 0.00025    | 0.005            |
| Co    | 0.023   | 0.0015     | 0.000085         |
| Cr    | 0.03    | 0.21       | 0.03             |
| Cu    | 0.021   | 0.07       | 0.006            |
| Fe    | 3.55    | 8.8        | 7.7              |
| Mn    | 0.04    | 0.22       | 0.13             |
| Ni    | 1.28    | 0.004      | 0.01             |
| V     | 4.66    | 0.013      | 0.05             |
| Zn    | 0.12    | 0.21       | 0.01             |
| Si/Al | 2.64    | 2.20       | 2.71             |



Enrichissement en métaux