

De l'intérêt des isotopes comme traceurs des sources et des processus affectant les particules atmosphériques

Of the interest of isotopes as trackers of sources and processes affecting atmospheric particles

David WIDORY*, Emmanuel FIANI**

Résumé

L'origine de la matière particulaire dans l'atmosphère urbaine et l'impact de ses multiples sources sont de nos jours encore sujets à débat. Cette incertitude ne peut malheureusement pas être levée par la seule utilisation des paramètres chimiques « classiques », créant un besoin pour des outils complémentaires. Cet article se propose de passer en revue différentes systématiques isotopiques qui potentiellement peuvent présenter un intérêt, et de discuter pour chacune d'elles leurs potentialité et limites d'application dans la recherche à la fois des sources majoritaires de pollution, mais aussi des processus secondaires pouvant affecter les particules atmosphériques. Les isotopes passés au crible incluent ceux du carbone (^{12}C & ^{13}C), de l'azote (^{14}N & ^{15}N) et du plomb (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb & ^{208}Pb). Une perspective est de plus ouverte sur de nouvelles systématiques isotopiques telles que celles du cadmium, mercure ou encore zinc.

Mots clés

Matière particulaire. Isotopes. Carbone. Plomb. Azote

Abstract

The origin of particulate matter in the urban atmosphere and the impact of its various sources are still subject to debate. This uncertainty cannot be alleviated by the sole use of "classic" chemical parameters, creating a need for complementary indexes. This article draws a review of different isotope systematics of potential interest, and discusses for each one of them their potential and limits of application in both the research of the major vectors of pollution, as well as the secondary processes that may affect atmospheric particles. The scrutinised isotopes include those of carbon (^{12}C & ^{13}C), nitrogen (^{14}N & ^{15}N) and lead (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb & ^{208}Pb). In perspective, new isotope systematics such as those of cadmium, mercury or zinc are discussed.

Keywords

Particulate matter. Isotopes. Carbon. Lead. Nitrogen.

* BRGM – 3, avenue Claude Guillemin – BP 6009 – 45060 Orléans Cedex 2 – E-mail : d.widory@brgm.fr

** Ademe – 20, avenue du Grésillé – BP 90406 – 49004 Angers Cedex 01

Les isotopes

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

Lorsque les produits d'une réaction présentent des compositions isotopiques distinctes de celles des produits d'origine, on parle de fractionnement isotopique. Ce dernier n'intervient que pour des éléments dont : i) l'importante différence de masse relative conduit ses isotopes à des comportements physiques différents, ii) le degré d'oxydation varie et iii) l'isotope lourd est assez abondant pour être quantifié.

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

Ainsi, le fractionnement isotopique mesurable ne concerne que les éléments légers ($Z < 20$), allant de l'hydrogène jusqu'au fer dans la classification périodique. Les éléments plus lourds (comme le plomb) ne fractionnent pas (de manière mesurable), notamment durant les phénomènes de combustion : les rapports isotopiques du plomb sont strictement identiques entre le combustible de départ et ses différents produits de combustion.

Les compositions isotopiques en carbone et azote (notée $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$), de manière simplifiée, représentent l'écart normalisé du rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (ou $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) dans l'échantillon par rapport à un standard international (le Pee Dee Belemnite ; PDB ; un rostre de bélemnite pour le carbone, et l'atmosphère pour l'azote). Les $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$ sont exprimés en ‰ (pour mil) et sont définis par :

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰ vs PDB}) = \left[\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{échantillon}} - \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{PDB}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{PDB}}} \right] \times 1\,000 \quad \& \quad \delta^{15}\text{N} (\text{‰ vs atm.}) = \left[\frac{\left(\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}} \right)_{\text{échantillon}} - \left(\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}} \right)_{\text{atm.}}}{\left(\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}} \right)_{\text{atm.}}} \right] \times 1\,000$$

Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et de $\delta^{15}\text{N}$ peuvent, par définition être positives ou négatives (ou nulles pour un échantillon ayant un rapport isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ou $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ strictement identique au standard considéré).

Pour le plomb, les valeurs de compositions isotopiques sont directement exprimées en rapport d'isotopes : $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

1. Introduction

Il aura fallu attendre l'approche du xxi^{e} siècle pour que l'être humain prenne conscience que son mode de vie pouvait avoir une influence sur son environnement. Les perturbations qu'il engendre peuvent atteindre des proportions telles que l'environnement, dans lequel il évoluait jusqu'alors naturellement, peut quelquefois devenir nocif pour lui. En ne citant que l'atmosphère, il est possible de dresser une liste d'exemples tels que la destruction de la couche d'ozone aux pôles par les chlorofluorocarbones, l'augmentation des concentrations de CO_2 favorisant l'effet de serre ou encore la fréquence des pics de pollution en particules en milieu urbain... Cette prise de conscience se traduit par un intérêt croissant porté par la communauté scientifique aux problèmes de perturbations du climat.

De nombreuses études ont tenté de déterminer la part des différentes sources urbaines de pollution atmosphérique [Cullis et Hirschler, 1989 ; Graedel *et al.*, 1993 ; Dor *et al.*, 1995 ; McLaren *et al.*, 1996].

L'outil utilisé dans la quasi-totalité des études est la chimie classique. Mais aussi puissante soit-elle, la chimie classique ne peut distinguer une molécule émise par une source de pollution de la même molécule émise par une source de pollution distincte. L'avancée que peut alors représenter l'apport des isotopes dans l'étude de la pollution atmosphérique est non négligeable [Kelly et Ondov, 1990]. Il est notamment possible de citer les travaux précurseurs de Patterson [1987a et 1987b] permettant d'identifier à l'aide de ses isotopes radiogéniques les sources de pollution atmosphérique en plomb. Depuis, de nombreuses études ont utilisé les isotopes pour déterminer les sources de pollution atmosphérique : gazeuse [Friedli *et al.*, 1986 ; Keeling *et al.*, 1989 ; Widory et Javoy, 2003] ou particulaire [Monna *et al.*, 1997 ; Roy et Négrel, 2001 ; Widory *et al.*, 2004 ; Widory, 2006].

Du fait de leurs concentrations relativement élevées en milieu urbain (de l'ordre de 10 à 100 $\mu\text{g.m}^{-3}$), les particules sont une forme de pollution atmosphérique ayant une incidence forte sur la santé publique. La réduction de cette pollution implique de connaître

les sources prépondérantes et dans cette recherche la seule utilisation des paramètres chimiques classiques s'est avérée très souvent insuffisante. Paris, comme la plupart des grandes villes du globe, n'échappe pas à ces phénomènes de pollution atmosphérique. Les principales sources de particules atmosphériques qui y sont généralement incriminées sont la circulation automobile, les sources fixes de combustion utilisant un composé organique comme combustible (tel que fioul domestique ou FOD, le gaz naturel ou le charbon) ou encore les usines d'incinération des ordures ménagères.

En ce qui concerne l'étude de la composition isotopique des particules atmosphériques, il n'existe là aussi que très peu d'études. À notre connaissance, il n'en existe que très peu portant sur le milieu urbain [Court *et al.*, 1981 ; Widory, 2004 & 2007], les autres [Chesselet *et al.*, 1981 ; Cachier *et al.*, 1985 ; Cachier *et al.*, 1986] portant sur le milieu marin.

En milieu marin, Cachier *et al.* (1986) montrent qu'il est possible d'utiliser les isotopes stables du carbone comme traceurs de sources des particules atmosphériques. Les auteurs montrent que le $\delta^{13}\text{C}$ est dépendant de la taille des particules. La fraction fine ($< 1 \mu\text{m}$) est attribuée à une origine continentale. La fraction grossière ($> 3 \mu\text{m}$) est attribuée à une origine marine (particules issues du sel de mer), ayant une composition isotopique en carbone moyenne de -21 ‰ . La fraction intermédiaire ($1 < \text{diamètre} < 3 \mu\text{m}$) correspond à un mélange entre la fraction fine et la fraction grossière [Cachier *et al.*, 1986]. En considérant cette différence de $\delta^{13}\text{C}$ entre l'origine continentale et marine, les auteurs recalculent pour chaque échantillon les contributions respectives de chacun de ces deux pôles, et arrivent à la conclusion que dans l'air marin plus de 80 % de particules ont une origine continentale [Chesselet *et al.*, 1981]. Ces particules d'origine continentale parviennent à l'océan soit par transport, soit par conversion gaz-particules de carbone organique sous forme gazeuse, provenant du continent. Cachier *et al.* (1986) montrent de plus qu'il existe une différence entre les deux hémisphères. Les particules de l'hémisphère sud présentent, par rapport à l'hémisphère nord, non seulement des concentrations en carbone plus faibles mais aussi un enrichissement en ^{13}C . Tout ceci va dans le sens d'une origine continentale majoritaire pour les particules de l'hémisphère nord, alors que celles provenant de l'hémisphère sud présentent plutôt une origine marine.

L'étude de Court *et al.* (1981) arrive à la conclusion que dû « à un phénomène compris de manière imparfaite », les résultats du ^{13}C ne conduisent pas à une conclusion nette. La principale conclusion de cet article repose sur l'utilisation du ^{14}C (période de $1/2$ vie de 5 730 ans), qui permet de calculer la part des particules provenant de l'oxydation de combustibles fossiles. En effet, durant leur vie, les végétaux incorporent du CO_2 atmosphérique (contenant du ^{14}C). Quand la plante meurt la quantité de ^{14}C contenue dans ses tissus décroît suivant les lois de décrois-

sance radioactive β . Il s'en suit qu'une particule issue de la combustion d'un combustible non fossile (végétation) contiendra du ^{14}C , au contraire d'une particule issue de la combustion d'un combustible fossile (essences, charbon...) vieux de plusieurs millions d'années. Les auteurs arrivent à la conclusion que la combustion domestique (principalement de broussailles) est une source significative de particules dans l'atmosphère de Sydney.

Une étude de Moore (1977) rapporte les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ des ions ammonium et nitrates de particules provenant du toit du laboratoire du NCAR situé à Boulder, Colorado. Moore montre que la quasi-totalité des échantillons présentent des $\delta^{15}\text{N}$ positifs, comprises entre -5 et $+20 \text{ ‰}$ (moyenne de $5 \pm 5 \text{ ‰}$). En moyenne les ions ammonium ont un $\delta^{15}\text{N}$ de $5,6 \pm 5,5 \text{ ‰}$, tandis que les ions nitrates ont une composition isotopique moyenne de $5,0 \pm 5,7 \text{ ‰}$. Moore met en évidence que les $\delta^{15}\text{N}$ mesurés sont altérés par des réactions secondaires (post-émission) dans l'atmosphère, en particulier des réactions hétérogènes impliquant une part de la phase liquide ou solide. L'auteur conclut qu'une étude plus approfondie des facteurs de fractionnement isotopique liés à ces réactions est nécessaire pour une meilleure compréhension du cycle intégral de l'azote atmosphérique.

Depuis un certain nombre d'années et le développement de techniques de spectrométrie de masse plus évoluées, les études isotopiques concernant le plomb dans l'atmosphère ont connu un succès croissant [Petit, 1977 ; Monna *et al.*, 1997]. Les travaux importants sur les glaces polaires ont la particularité d'enregistrer, au cours du temps, les flux annuels de plomb provenant de l'atmosphère. Grâce aux rapports isotopiques du plomb, le processus de dispersion de ce dernier au sein de l'atmosphère ainsi que les fortes perturbations anthropiques de ces glaces, ont été mises en évidence [Murozumi *et al.*, 1969 ; Boutron et Patterson, 1987 ; Suttie et Wolff, 1992 ; Rosman *et al.*, 1990 ; Hong *et al.*, 1996], confirmant ainsi les perturbations anthropiques multi-élémentaires de ces milieux. Dès le début des années 90, une légère décroissance des quantités de plomb déposées annuellement sur ces lieux semble apparaître dans les couches superficielles des glaces [Boutron *et al.*, 1991], en relation directe avec les restrictions appliquées aux USA sur les ajouts de plomb dans les carburants. Certains auteurs ont travaillé directement sur les particules atmosphériques pour, en milieu océanique, tracer les circulations des masses d'air dans l'atmosphère [Maring *et al.*, 1987 ; Church *et al.*, 1990 ; Véron *et al.*, 1992]. Dans ce cas, une perturbation qui survole un continent s'imprègne de la composition isotopique locale émise dans l'atmosphère, et la véhicule autour du globe. Ceci permet de suivre les perturbations au cours du temps et de comprendre les contraintes auxquelles elles sont soumises. Enfin, il est possible d'utiliser directement les précipitations pour établir des bilans sur les retombées de plomb sur certains sites pollués ou soumis à des apports anthropiques spécifiques [Settle *et al.*, 1982 ; Talbot et Andren, 1983 ; Roy et Négrel, 2001].

Cet article se propose de passer en revue différentes systématiques isotopiques qui peuvent potentiellement présenter un intérêt, et de discuter pour chacune d'elles leurs potentialités et limites d'application dans la recherche à la fois des sources majoritaires de pollution, mais aussi des processus secondaires pouvant affecter les particules atmosphériques. Les isotopes passés au crible incluent ceux du carbone (^{12}C & ^{13}C), de l'azote (^{14}N & ^{15}N) et du plomb (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb).

2. Matériel et méthodes

Le principe des études isotopiques repose sur deux étapes : i) une caractérisation systématique des émissions des sources de pollution afin d'essayer de mettre en évidence des signatures isotopiques propres à chacune d'elles (comparables à des empreintes digitales ou une signature ADN) et ii) une caractérisation de prélèvements en air ambiant qui par comparaison avec les caractéristiques des sources de pollution permet de tracer les sources majoritaires de pollution en un lieu et un temps donnés. Ceci génère donc deux types de prélèvements distincts.

Les prélèvements sur les sources mobiles de pollution sont obtenus sur des bancs moteur équipés de tunnels à dilution (collaboration avec l'IFP et la RATP). Le tunnel à dilution permet, par réinjection d'air dans les gaz d'échappement, d'empêcher la condensation sur le filtre de prélèvement de l'eau formée par la combustion, et ainsi d'éviter un déchirement de ce dernier. Un échantillonnage typique s'effectue à un régime voisin de 2 000 tours.min⁻¹ pendant une période de 9 minutes. Pour les sources fixes de combustion, les prélèvements sont soit effectués par un organisme compétent (type APPAVE) ou bien effectués par grattage, environ un mètre en aval de la chambre de combustion. Les prélèvements d'émission d'incinération urbaine sont effectués au niveau des trémies électrostatiques par simple collection des cendres de combustion (collaboration avec le SYCTOM).

Le prélèvement des particules en air ambiant se fait de manière générale sur des Partisol (avec une tête de prélèvement PM₁₀ ou impacteur cyclonique PM_{2,5} suivant la finalité de l'étude) avec une période de prélèvement de 48 heures afin d'obtenir de l'ordre du milligramme de matière sur le filtre de prélèvement. Pour l'ensemble des systématiques isotopiques discutées ici, deux types de filtres différents sont recommandés suivant le type d'analyse : i) filtre en quartz QMA pour l'analyse des isotopes du carbone et de l'azote (le filtre étant oxydé en même temps que la matière particulaire) et ii) filtre en PTFE ou PVDF pour l'analyse des isotopes du plomb (les filtres en quartz sont fortement déconseillés étant donnés leurs valeurs de blancs élevées ; cela peut représenter jusqu'à 50 % du signal).

L'analyse des compositions isotopiques en carbone et azote se fait par *Continuous Flow Isotope Ratio Mass Spectrometry* (CF-IRMS) couplé à un analyseur

élémentaire (EA). Les échantillons (y compris le filtre en quartz de prélèvement) sont tout d'abord placés dans des capsules en étain. Ces dernières sont automatiquement introduites dans l'analyseur élémentaire, où la matière particulaire est totalement oxydée (oxydant : Cr₂O₃ porté à 1 000 °C créant un pic de température instantané de 1 700-1 800 °C lors de l'oxydation de l'étain), libérant majoritairement les gaz suivants : H₂O, CO₂, N₂ et NO_x. Les NO_x sont ensuite réduits en N₂ par passage sur un tube de réduction (Cu à 650 °C). Après piégeage de la phase vapeur, le CO₂ et le N₂ sont chromatographiquement (colonne Poraplot Q) séparés avant introduction dans la source du spectromètre de masse pour analyse des compositions isotopiques correspondantes ($\delta^{13}\text{C}$ & $\delta^{15}\text{N}$). L'erreur sur la mesure est de 0,1 et 0,2 ‰ (2 σ) pour le carbone et l'azote, respectivement.

Le plomb possède quatre isotopes stables : ^{208}Pb , ^{207}Pb , ^{206}Pb et ^{204}Pb . Les isotopes ^{208} , ^{207} et ^{206} sont dits radiogéniques, car issus de la désintégration radioactive naturelle de l'uranium et du thorium. Le ^{204}Pb , qui est utilisé pour la normalisation est non radiogénique. Les échantillons sont tout d'abord mis en solution par attaque acide avec du HBr permettant ainsi de complexer le plomb à plus de 90 % ; [Widory, 2006]. Les analyses isotopiques sont alors réalisées par ICP-MS-MC Neptune. Aucune séparation chimique n'est nécessaire, la solution est directement introduite dans le plasma. L'erreur sur la mesure est de 0,01 % pour $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, et 0,1 % pour $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

3. Discussion

La première phase de l'étude isotopique consiste à essayer d'utiliser ces derniers comme outils de discrimination des émissions des différentes sources de pollution : si les isotopes ne permettent pas de différencier clairement les émissions des sources de pollution, il est illusoire de penser qu'ils le permettront au niveau de prélèvements en air ambiant.

3.1. Caractérisation des émissions des sources de pollution

L'étude des compositions/rapports isotopiques des émissions des sources de particules en milieu urbain permet de mettre en avant les possibilités de discrimination de ces outils.

3.1.1. Les isotopes du carbone

Les résultats (Figure 1A) montrent que l'utilisation du couplage [C]- $\delta^{13}\text{C}$ permet d'isoler distinctement trois pôles distincts de pollution : i) un pôle chauffage urbain comprenant les émissions du gaz naturel et du fioul domestique (FOD), ii) un pôle émissions d'incinérateurs d'ordures ménagères et iii) un pôle émissions du trafic automobile, au sein duquel les émissions diesel se démarquent par des $\delta^{13}\text{C}$ significativement plus bas (pour rappel, l'erreur sur la mesure du $\delta^{13}\text{C}$ est de 0,1 ‰).

3.1.2. Les isotopes de l'azote

Il n'est pas possible sur la seule base des $\delta^{15}\text{N}$ de discriminer les différents types d'émetteurs, mais de nouveau en couplant compositions isotopiques et concentrations dans les particules, il est possible d'isoler les différentes sources de particules atmosphériques en milieu urbain (Figure 1B) : i) les incinérateurs urbains, ii) le chauffage au gaz naturel, iii) le chauffage au charbon, iv) le chauffage au fioul domestique (FOD), et v) le trafic automobile global (il est impossible de discriminer les émissions des différents types de carburants).

Les fractionnements isotopiques en azote associés au processus de combustion (notés $\Delta^{15}\text{N}$ et définis par $\Delta^{15}\text{N} = \delta^{15}\text{N}_{\text{particules}} - \delta^{15}\text{N}_{\text{combustible/carburant}}$) semblent intimement liés au processus de combustion (ce qui n'est pas le cas pour les isotopes du carbone et ne le sera pas pour les isotopes « lourds » que sont ceux du plomb et du strontium). Chimiquement identiques, le diesel et le fioul domestique génèrent des particules ayant des concentrations en azote similaires, mais leurs modes de combustion étant différents, ils induisent des $\Delta^{15}\text{N}$ contraires : le trafic automobile présente des $\delta^{15}\text{N}$ positifs, tandis que le $\delta^{15}\text{N}$ des émissions du chauffage au fioul domestique est très majoritairement négatif. Un parallèle peut être fait avec le comportement isotopique de l'azote lors de la formation des NO_x gazeux au cours de la combustion. L'analyse des $\delta^{15}\text{N}$ des émissions NO_x de véhicules et de sources fixes (Heaton, 1990) montre un comportement binaire : le $\delta^{15}\text{N}$ des NO_x émis par le trafic automobile est toujours négatif tandis que celui des sources fixes est toujours positif. Cette différence est reliée par l'auteur aux deux types distincts de combustion. L'azote dans les carburants est négligeable. La production de NO_x provient de l'incorporation d'azote atmosphérique ($\delta^{15}\text{N} = 0 \text{ ‰}$) à haute température ($T^\circ\text{C} > 2\,000 \text{ °C}$) : $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$. Cette réaction favorise la molécule légère $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, expliquant les valeurs négatives de $\delta^{15}\text{N}$. Dans les sources fixes la température est trop faible ($1\,300\text{--}1\,400 \text{ °C}$) pour incorporer l'azote atmosphérique. L'azote dans les NO_x formés provient du combustible lui-même. Après la combustion, la concentration en NO décroît suivant la réaction : $\text{NO} + \text{N} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$, réaction favorisant la molécule ^{14}NO , expliquant que le NO résiduel soit enrichi en ^{15}N .

Le système formé par le carburant, les émissions gazeuses et les émissions particulaires étant clos, il est possible de faire des bilans isotopiques de la réaction de combustion. Dans le cas du trafic automobile, si les émissions gazeuses présentent des $\delta^{15}\text{N}$ négatifs, par bilan de masse ceux des émissions particulaires doivent avoir un $\delta^{15}\text{N}$ positif (ce qui est observé ici). Et réciproquement si les NO_x produits par les sources fixes ont un $\delta^{15}\text{N}$ positif, leurs émissions particulaires doivent avoir un $\delta^{15}\text{N}$ négatif (ce qui est observé ici). Ce raisonnement explique les valeurs mesurées pour les sources fixes utilisant du fioul domestique ou du charbon et l'ensemble des véhicules,

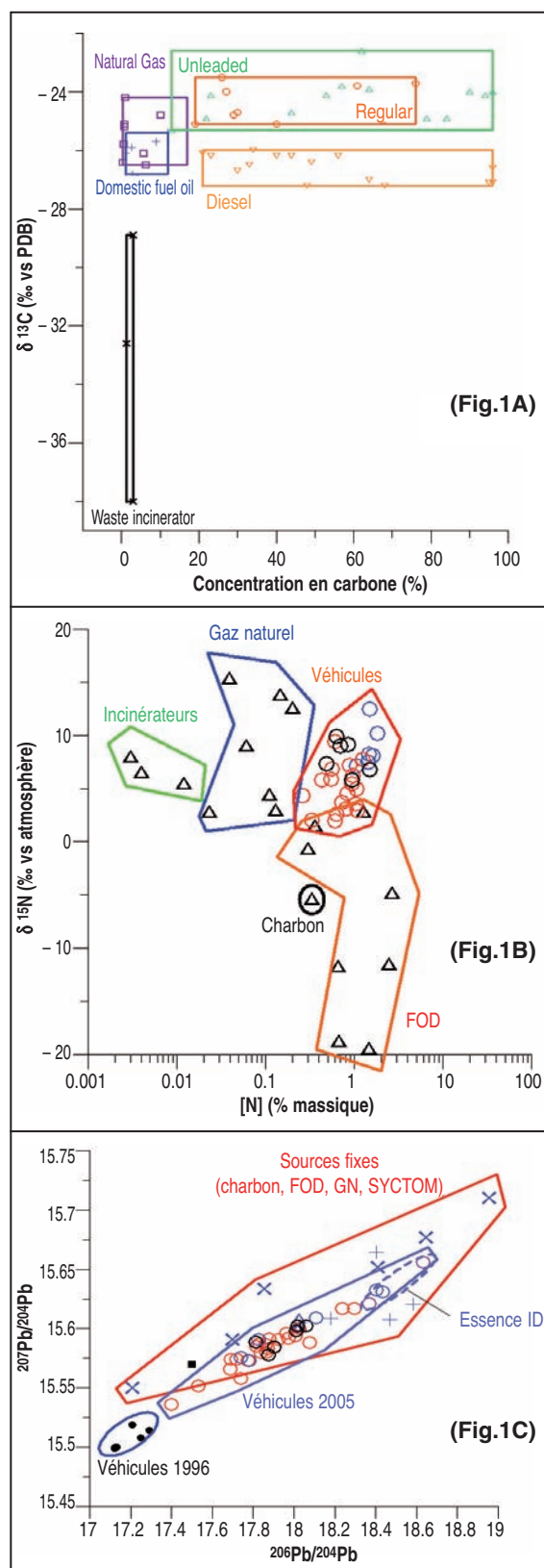


Figure 1.

Caractérisation des émissions de particules des majeures sources de pollution à Paris. A) $[\text{C}]-\delta^{13}\text{C}$ (Widory *et al.*, 2004). B) $[\text{N}]-\delta^{15}\text{N}$ (Widory, 2007c). C) $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Monna *et al.*, 1997 & Widory *et al.*, 2004).

Characterisation of emissions from the major pollution sources in Paris. A) $[\text{C}]-\delta^{13}\text{C}$ (Widory *et al.*, 2004). B) $[\text{N}]-\delta^{15}\text{N}$ (Widory, 2007c). C) $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Monna *et al.*, 1997 & Widory *et al.*, 2004).

mais par contre ne permet pas d'expliquer les valeurs mesurées pour les émissions des incinérateurs urbains et celles du chauffage au gaz naturel (toutes deux présentant des $\delta^{15}\text{N}$ positifs). Leurs valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ semblent indiquer que, comme dans le cas des véhicules, l'azote dans les particules émises par ces deux types de sources provient de l'azote atmosphérique et non du combustible/carburant. Il est important de noter que le combustible généralement utilisé dans les incinérateurs urbains est du gaz naturel, ce qui pourrait alors expliquer la similarité de gamme de $\delta^{15}\text{N}$.

3.1.3. Les isotopes du plomb

L'élimination, ou tout du moins la très forte décroissance, des concentrations en plomb dans les carburants depuis le 1^{er} janvier 2000 semble avoir une forte implication quant aux rapports isotopiques mesurés dans les émissions particulaires du trafic automobile. Alors que les rapports isotopiques du plomb étaient jusqu'à présent utilisés pour discriminer le pôle trafic automobile de celui industriel, de récentes données [Widory, 2007a] montrent que cette discrimination n'est plus (Figure 1C). L'ensemble des valeurs se regroupent au sein de la gamme mesurée sur les émissions industrielles. Ceci implique que le plomb mesuré dans les émissions automobiles ne provient plus, effectivement, du carburant, mais plus vraisemblablement de l'usure des pièces du moteur (ce qui explique cette signature industrielle du plomb). Néanmoins, il convient de noter qu'au sein du groupe formé par les émissions des véhicules, celles issues des véhicules fonctionnant à l'essence restent discriminées, avec les rapports isotopiques les plus radiogéniques (valeurs les plus élevées). Les émissions des incinérateurs urbains présentent des rapports

isotopiques non distinguables, démontrant que le plomb dans l'ensemble des ordures ménagères a une origine unique.

La phase de caractérisation systématique des émissions des principales sources de pollution en milieu montre donc un potentiel discriminant des systématiques isotopiques présentées ici. Il convient alors de tester leur application dans le traçage des principaux vecteurs de pollution particulaire en air ambiant.

3.2. Traçage multi-isotopique des sources particules en air ambiant

Les échantillons d'air ambiant présentés dans cet article sont issus de collaboration avec l'INERIS, le Laboratoire d'hygiène de la ville de Paris (LHVP) et le Laboratoire central de la préfecture de police de Paris (LCPP), et cherchent à couvrir le plus largement possible les différents environnements rencontrés à Paris (ou en périphérie) : i) toit du LHVP (représentatif de la pollution de fond à Paris), ii) Porte de Brancion (proximité du périphérique), iii) barrière de péage de Senlis-Chamant (autoroute A1).

La majorité des résultats présentés ici proviennent de la fraction PM_{10} , mais afin de tester l'influence des sources de pollution sur les fractions granulométriques plus fines, pour certaines systématiques isotopiques, la fraction $\text{PM}_{2,5}$ a aussi été prélevée et analysée, séparément.

3.2.1. Les isotopes du carbone

L'étude des isotopes du carbone dans les particules montre clairement une influence prépondérante des émissions diesel (Figure 2) sur les niveaux de parti-

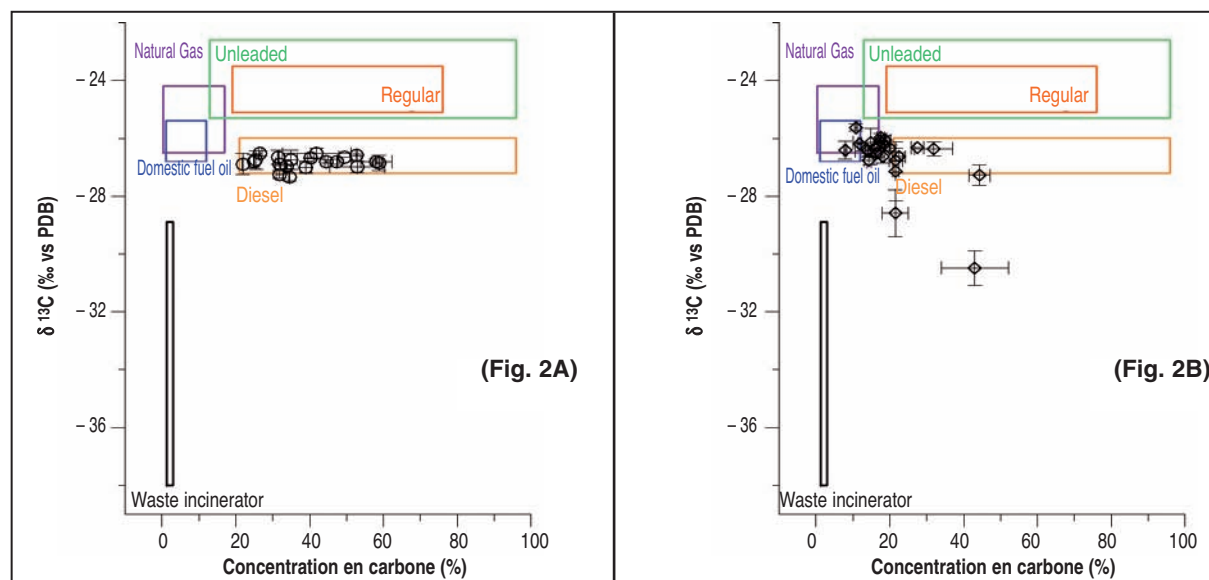


Figure 2.

Traçage des sources de particules atmosphériques à Paris ($\text{PM}_{2,5}$ et PM_{10}) à l'aide des isotopes du carbone.

A) Fraction $\text{PM}_{2,5}$. B) Fraction PM_{10} .

Carbon isotope tracing of atmospheric particles ($\text{PM}_{2,5}$ and PM_{10}) sources in Paris. A) $\text{PM}_{2,5}$ fraction. B) PM_{10} fraction.

cules rencontrés dans la capitale, et ce qu'elle que soit la fraction étudiée ($PM_{2,5}$ ou PM_{10}). Une nuance apparaît toutefois. Si les $PM_{2,5}$ ne semblent provenir uniquement que du trafic diesel, pour la fraction plus grossière PM_{10} , il est possible d'observer l'influence ponctuelle d'autres sources telles que l'incinération d'ordures ménagères ou le chauffage urbain (en période hivernale).

Ce qui apparaît plus surprenant est le fait que si pour un site comme le péage de Senlis-Chamant il est attendu que le trafic routier soit la source majoritaire de pollution, il est plus surprenant que cela soit aussi le cas pour le site du LHVP, représentatif de la pollution de fond sur la capitale.

Néanmoins, le trafic diesel, au cœur de la controverse, semble donc être au centre du débat sur les niveaux de particules mesurés à Paris, aussi bien sur les stations de prélèvement urbaines que sur les stations trafic.

3.2.2. Les isotopes de l'azote

L'application des isotopes de l'azote dans la recherche des sources de pollution particulaire atmosphérique s'avère à la fois plus compliquée que celle des autres systématiques mais aussi plus prometteuse. Les $\delta^{15}N$ mesurés dans les prélèvements atmosphériques sont directement liés à leur concentration en azote (Figure 3A) : un diagramme $\delta^{15}N$ vs $\ln[N]$ (permettant de tracer éventuellement la présence d'un processus de fractionnement isotopique en système ouvert) montre deux relations linéaires (distin-

guées par leur saison de prélèvement : été ou hiver). Les isotopes de l'azote ne tracent plus uniquement directement la ou les source(s) de pollution (comme dans le cas des isotopes du carbone), mais permettent aussi d'appréhender le fait que le budget de l'azote dans les particules atmosphérique est aussi régi par des processus secondaires (postcombustion), en accord avec les conclusions de l'étude de Moore (1977) : dégradation des NO_x gazeux et formation d'ammonium et de nitrate particulaires [Seinfeld et Pandis, 1997]. Le fait d'observer des relations opposées en hiver (relation négative) et en été (relation positive) dénote la présence de deux processus distincts suivant les saisons. Le changement de régime entre les deux processus semble se produire début mars comme l'atteste l'échantillon prélevé le 9 de ce mois, différent de ceux prélevés les semaines précédentes, et qui se place sur la droite de corrélation estivale. De plus, la majorité des concentrations mesurées dans les prélèvements ambiants est supérieure à la gamme mesurée sur les émissions des diverses sources de pollution, renforçant l'idée de l'implication d'une seconde génération d'azote dans les particules par des processus secondaires de formation.

Les isotopes de l'azote dans les particules seraient-ils donc porteurs de non pas une unique information (origine), mais deux (origine et réactions secondaires) ? Le budget de l'azote résulte de deux composantes : i) un azote primaire, directement issu de la combustion auquel se superpose ii) un azote

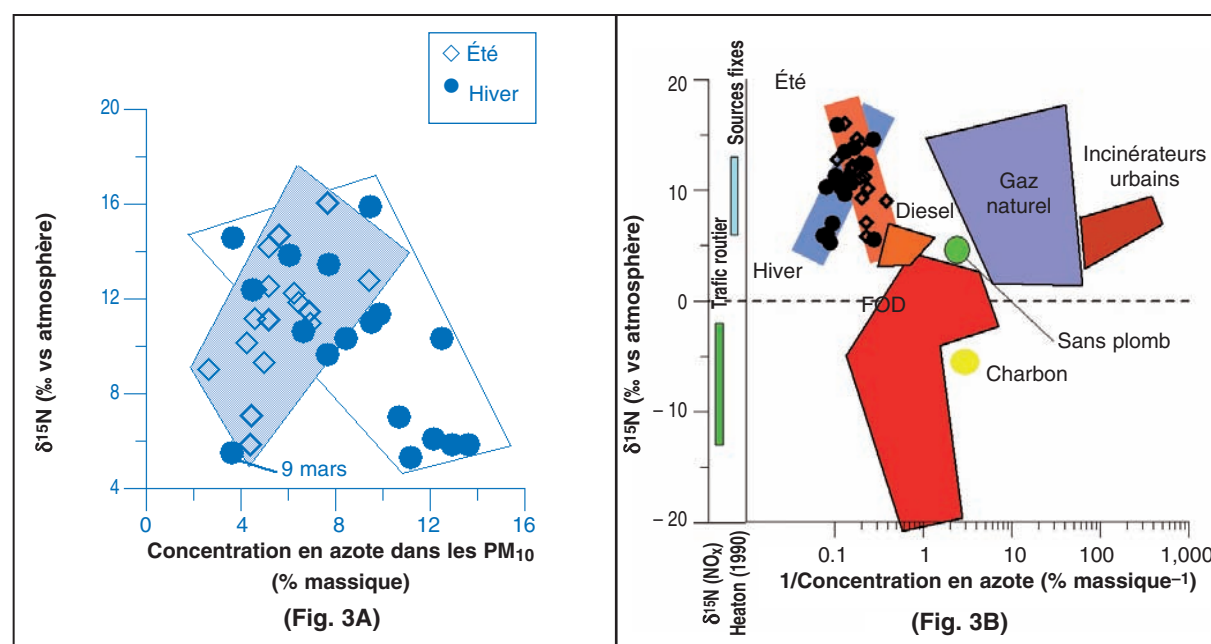


Figure 3.

- A) Relation entre la concentration en azote et les $\delta^{15}N$ dans les PM_{10} .
 B) Apport du $\delta^{15}N$ à la compréhension des générations primaires et secondaires d'azote dans les particules atmosphériques. Noter que l'abscisse est exprimée par l'inverse de la concentration en azote.
 A) Relation between nitrogen concentration and $\delta^{15}N$ in PM_{10} .
 B) $\delta^{15}N$ input to the comprehension of primary and secondary generations of nitrogen in atmospheric particles. Note that the X-axis is expressed as the reciprocal of the nitrogen concentration.

secondaire, en quantités variables (dépendant du degré d'avancement des réactions secondaires), issu de la dégradation des NO_x atmosphériques. Hypothèse : les concentrations les plus faibles mesurées dans les échantillons sont proches de celles de l'azote primaire (contribution négligeable de l'azote secondaire, apport unique d'azote primaire). Les données (Figure 3B) montrent que ces faibles concentrations sont similaires à celles mesurées directement à l'émission (Figure 1B), en accord avec cette hypothèse. Les $\delta^{15}\text{N}$ associés à ces faibles concentrations doivent donc refléter les compositions isotopiques des sources de pollution primaire correspondantes. Les relations linéaires observées (Figure 3A) donnent deux ordonnées à l'origine distinctes (pour les faibles concentrations), indiquant deux sources distinctes de pollution, suivant la saison de prélèvement : i) les données estivales tendent vers les émissions du trafic diesel (en été le flux de particules du chauffage est négligeable comparé à celui du trafic ; [Alary *et al.*, 1995]) et ii) en hiver les données tendent vers des valeurs de $\delta^{15}\text{N} > 15\text{‰}$, supérieures à la gamme des compositions isotopiques mesurées à l'émission (Figure 1B). Dans l'état actuel des connaissances, il n'est donc pas possible de déterminer la source d'azote primaire en hiver.

À l'opposé, les échantillons avec les concentrations en azote les plus élevées doivent contenir la plus grande proportion d'azote secondaire (contribution négligeable de l'azote primaire, l'azote est majoritairement d'origine secondaire), et donc avoir des $\delta^{15}\text{N}$ similaires à ceux des NO_x dégradés. À partir de là, deux hypothèses sont possibles pour lier le $\delta^{15}\text{N}$

du NO_x dégradés à celui de son NO_x initial (avant dégradation), hypothèses dépendant de l'éventuel fractionnement isotopique associé à ce processus de dégradation (la différence de $\delta^{15}\text{N}$ entre le NO_x initial et son produit de dégradation, noté $\Delta^{15}\text{N}$) :

- **La dégradation des NO_x atmosphériques ne fractionne pas, ou faiblement, les isotopes de l'azote**

Les $\delta^{15}\text{N}$ mesurés dans les particules (à fortes concentrations en azote, d'origine secondaire majoritaire) peuvent alors être directement liés à ceux de leurs NO_x parents. Heaton (1990) a montré que les NO_x émis par les sources mobiles et les sources fixes sont fortement discriminés par leurs $\delta^{15}\text{N}$: i) véhicules, essence (– 11 à – 2 ‰, n = 3) et diesel (– 13 à – 2 ‰, n = 5) ; ii) sources fixes (6 à 13 ‰, n = 5). Les relations linéaires observées (Figure 3A) donnent alors des informations quant aux sources de NO_x dans la région parisienne. La relation hivernale tend vers des $\delta^{15}\text{N}$ négatifs (ou tout du moins proche de 0 ‰), qui identifient le trafic routier comme source majeure de pollution. À l'opposé, les données estivales tendent vers des valeurs très largement positives, en accord avec une influence prépondérante des sources fixes. L'influence des émissions du trafic routier sur les niveaux de NO_x observés en France est bien documentée [Elichegaray, 1987 ; Frangi *et al.*, 1996]. Les dernières évaluations (DRIRE, 2005) des contributions respectives des différentes sources des 106,7 Gg de NO_x émis dans l'atmosphère parisienne (CITEPA, 2000), montrent que si le trafic automobile est toujours la principale source de pollution (57,4 %), les sources fixes (30,1 %) représentent néanmoins une contribution non négligeable.

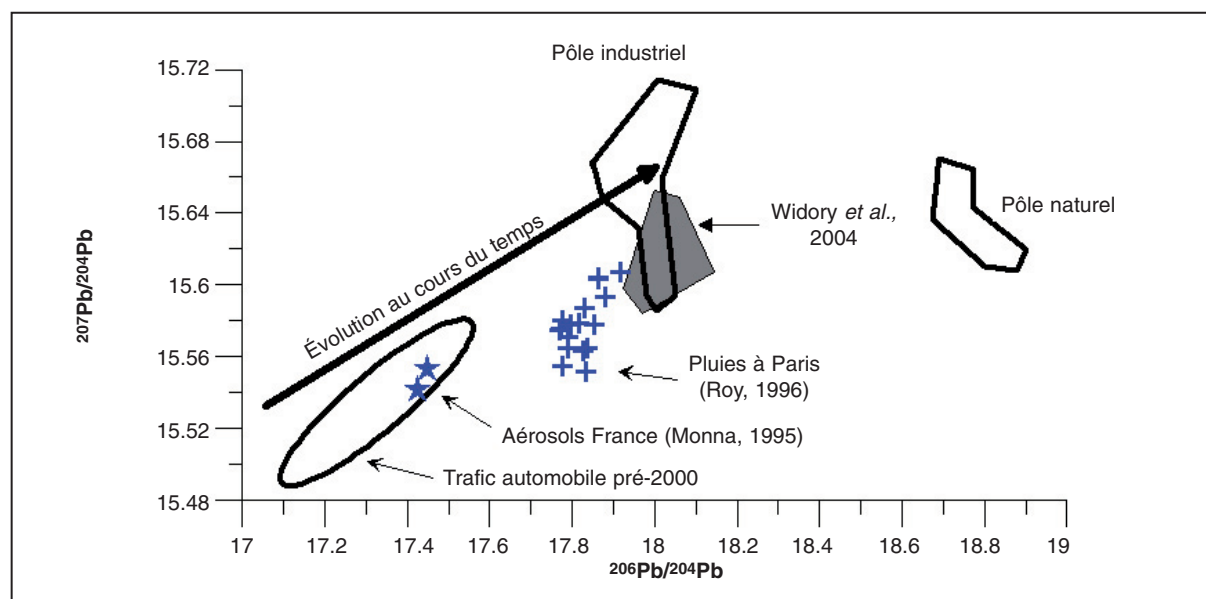


Figure 4.

Suivi isotopique de l'évolution de l'origine du plomb atmosphérique à Paris. Dès l'introduction des pots catalytiques en 1996, les isotopes du plomb atmosphérique enregistrent un mouvement depuis un pôle purement automobile vers une influence grandissante du pôle industriel (dominant au moment des données obtenues en 2004).

Isotopic monitoring of the evolution of the atmospheric lead in Paris. Since the introduction of catalytic tailpipes in 1996, isotopes of atmospheric lead record a shift from a sole road traffic end-member towards a growing influence of industrial emissions (dominant at the time of the data obtained in 2004).

• **La dégradation des NO_x atmosphériques fractionne de manière significative les isotopes de l'azote**

Il apparaît alors très difficile de prédire quelle a été la valeur initiale de $\delta^{15}\text{N}$ des NO_x parents. Seul, un fractionnement isotopique constant (indépendant du degré d'avancement de la réaction) pourrait permettre de corrélérer directement le $\delta^{15}\text{N}$ des particules à celui des NO_x parents. Si ce fractionnement n'est pas constant, alors les isotopes de l'azote ne peuvent être considérés comme des traceurs viables de l'origine de l'azote secondaire dans les particules.

Sur la base de la connaissance actuelle du comportement des isotopes de l'azote lors des phénomènes secondaires de formation de l'ammonium et du nitrate des particules, il est impossible de donner des indications sur les sources responsables de la pollution. La compréhension scientifique du budget de l'azote requiert de plus amples études de son comportement isotopique tout au long de la chaîne de réactions chimiques conduisant à la formation d'azote solide dans les particules atmosphériques. Ceci représente néanmoins un challenge scientifique excitant pour le futur (proche).

3.2.3. Les isotopes du plomb

L'étude des rapports isotopiques du plomb dans les émissions des principales sources urbaines de pollution a montré que si une discrimination entre trafic automobile et pôle industriel était encore possible il y a une dizaine d'années, l'élimination de l'ajout d'alkyles de plomb dans les carburants au

1^{er} janvier 2000 a anéanti les espoirs d'utilisation de cette systématique isotopique en France (Figure 1C ; le plomb à l'échappement des véhicules provenant dorénavant majoritairement de l'abrasion des pièces moteur, et non plus du carburant, il n'existe plus de discrimination des deux pôles). Néanmoins, il est de même possible de suivre l'évolution de cette contribution du trafic automobile au cours du temps, à Paris, au travers des diverses analyses réalisées par les différentes études. Les aérosols prélevés à Paris (et en France) en 1995 par Monna *et al.* indiquent une influence prépondérante du pôle essence. Par la suite, les pluies analysées à Paris [Roy, 1996] se détachent du pôle essence et migrent vers le pôle industriel. Enfin, les dernières données recueillies [Widory, 2006 et 2007a] montrent qu'à Paris, le pôle industriel est devenu le vecteur principal d'émission de plomb dans l'atmosphère.

Il convient tout de même de noter que l'utilisation des isotopes du plomb peut continuer à être utile dans certains cas. Actuellement, un projet franco-chinois (Widory et Xiande, projet en cours), dont l'optique est une amélioration de la qualité de l'air (en plomb) à Pékin en vue des JO de 2008, utilise les isotopes du plomb pour tracer son origine atmosphérique (dans les PM₁₀). Les premiers résultats (Figure 5) indiquent que ces derniers mettent en évidence l'implication d'un mélange ternaire entre un pôle plomb d'origine crustale (naturel) et deux sources de pollution distinctes (restant à identifier). La vie de ce traceur isotopique n'est donc pas définitivement révolue.

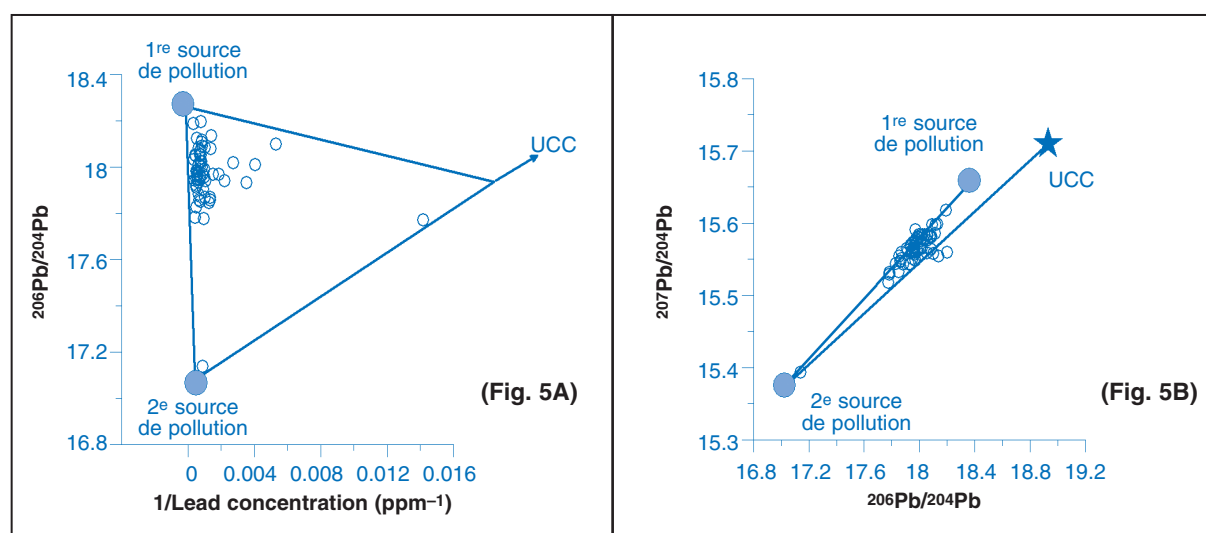


Figure 5.

Traçage des sources de plomb atmosphérique à Pékin (Chine) à l'aide des isotopes du plomb.

UCC est la croûte continentale supérieure, représentant ici la valeur moyenne du plomb naturelle.

A) Rapport $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en fonction de l'inverse de la concentration en plomb. Les données montrent l'existence d'un mélange ternaire.

B) Rapport $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en fonction de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

Tracking of sources of atmospheric lead in Beijing (China) through the use of lead isotopes.

UCC represents the upper continental crust, a mean value of the natural lead.

A) $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio vs the reciprocal of the lead concentration. Data show the existence of a ternary mixing relationship.

B) $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio.

4. Conclusions

Les isotopes « classiques » que sont ceux du carbone, de l'azote ou du plomb montrent qu'ils sont capables d'être des outils pertinents à la fois de discrimination des sources de pollution en particules dans l'atmosphère urbaine, mais aussi de (semi-) quantifier leurs contributions respectives à un instant et un lieu donnés :

- les isotopes du carbone sont des traceurs directs des sources de pollution. En pleine polémique sur l'influence des moteurs diesel, les isotopes du carbone montrent que ce trafic est une source prépondérante de pollution dans la fraction PM_{10} , et unique dans la fraction $PM_{2,5}$, et ce quel que soit l'environnement de prélèvement (station urbaine ou trafic) ;
- depuis l'interdiction de cet élément dans les carburants en 2000, il n'existe plus de discrimination isotopique significative entre les différentes sources de pollution. Néanmoins dans certains cas particuliers (Chine) leur application reste tout de même possible, notamment dans les problématiques d'identification d'impact environnemental des émissions industrielles ;
- les isotopes de l'azote représentent à la fois la systématique isotopique la plus difficile à appréhender, mais aussi celle présentant le plus fort potentiel : la possibilité à terme d'identifier à la fois l'origine primaire de cet élément dans les particules, mais aussi les précurseurs de sa formation secondaire. L'étude des $\delta^{15}N$ permet déjà de mettre en évidence ces processus secondaires et de montrer qu'il en existe deux sortes selon les saisons (avec un probable changement de régime début mars). Une compréhension plus juste du budget de l'azote dans les particules atmosphériques passera nécessairement par une étude systématique des potentiels fractionnements isotopiques associés aux différentes réactions de dégradation des NO_x atmosphériques et de leur transformation en NH_4 et NO_3 ;
- la non-concordance d'identification des sources de pollution des différentes systématiques isotopiques sur de mêmes échantillons (par exemple le carbone montrant une influence diesel alors que le strontium provient d'un incinérateur ou d'une chaufferie) renforce

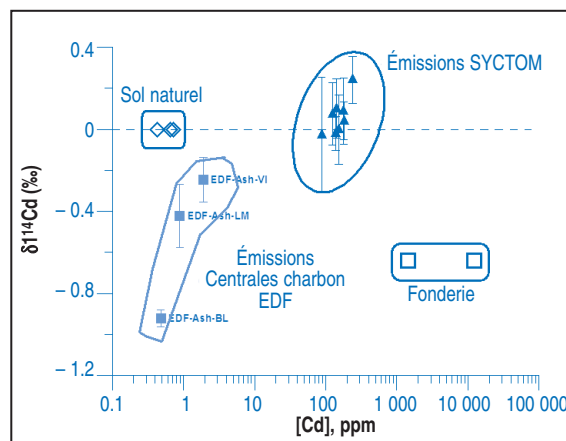


Figure 6.

Développement des isotopes du cadmium comme outils de traçage de sources de ces éléments dans les PM_{10} à Paris (données issues de Cloquet *et al.*, 2006 et Widory et Petelet-Giraud, 2007b).

Development of cadmium isotopes as tracking tools of their respective origin in PM_{10} in Paris (data from Cloquet *et al.*, 2006 and Widory and Petelet-Giraud, 2007b).

l'image d'une particule atmosphérique vue comme un intégrateur atmosphérique de différents scénarios. Les fractions peuvent être émises par différents vecteurs et coaguler au sein d'une même fraction particulaire. L'intérêt des isotopes réside alors dans leur pouvoir de séparation (clair) de ces différentes informations.

Ceci ouvre très probablement un plus grand champ d'investigation reposant sur l'étude d'autres systématiques isotopiques. Les développements récents, notamment dans le domaine de l'ICP-MS-MC, permettent maintenant l'accès à une analyse isotopique précise (avec une sensibilité analytique voisine de quelques nanogrammes, compatible avec les niveaux mesurés en air ambiant) d'éléments tels que Fe, Cr, Hg, Zn ou Cd (espèces reconnues pour leur aspect nocif sur la Santé Publique). Les premiers résultats montrent notamment pour les systématiques du cadmium [Cloquet, 2006 ; Widory *et al.*, 2007b] ou même du zinc [Widory *et al.*, 2007b] que ces isotopes s'avèrent déjà un excellent outil de discrimination des sources de pollution atmosphérique pour certains de ces éléments (Figure 6).

Références

- Alary R, Donati J, Viellard H. La pollution automobile à Paris : influence du trafic et des conditions météorologiques. *The Science of the Total Environment* 1995 ; 169 : 53-61.
- Boutron CF, Patterson CC. Relative levels of natural and anthropogenic lead in recent Antarctic snow. *Journal of Geophysical Research* 1987 ; 92 : 8454-64.
- Cachier H, Buat-Ménard P, Fontugne M, Rancher J. Source terms and source strengths of the carbonaceous aerosol in the Tropics. *Journal of Atmospheric Chemistry* 1985 ; 3 : 469-89.
- Cachier H, Buat-Ménard P, Fontugne M. Long-range transport of continentally-derived particulate carbon in the marine atmosphere: evidence from stable carbon isotope studies. *Tellus* 1986 ; 38B : 161-77.
- Chesselet R, Fontugne M, Buat-Ménard P, Ezat U, Lambert CE. The origin of particulate organic carbon in the marine atmosphere as indicated by its stable carbon isotopic composition. *Geophysical Research Letters* 1981 ; 8 : 345-8.
- Church TM, Veron A, Patterson CC, Settle D, Erel Y, Maring HR, Flegal AR. Trace elements in the North Atlantic: shipboard results of precipitation and aerosols. *Global Biogeochemical Cycles* 1990 ; 4 : 431-43.
- CITEPA, 2000. Émissions dans l'air en France : 1-7.
- Cloquet C, Carignan J, Libourel G, Sterckeman T, Perdrix E. Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes. *Environmental Science & Technology* 2006 ; 40 : 2525-30.
- Court JD, Goldsack JR, Ferrari LM, Polach HA. The use of carbon isotopes in identifying urban air particulate sources. *Clean Air* 1981 : 6-11.
- Cullis CF, Hirschler MM. Man's emissions of carbon monoxide and hydrocarbons into the atmosphere. *Atmospheric Environment* 1989 ; 23 : 1195-203.
- Dor F, Moullec YL, Festy B. Exposure of city residents to carbon monoxide and monocyclic aromatic hydrocarbons during commuting trips in the Paris metropolitan area. *Journal of the Air & Waste Management Association* 1995 ; 45 : 103-10.
- Elichegaray C. La part des transports dans le cycle des oxydes d'azote. Colloque pollution de l'air par les transports. Paris, 1987 : 214-24.
- Frangi JP, Jacquemoud S, Puybonnieux-Textier V, Lazar H. Suivi spatio-temporel de la concentration en NO_x en Île-de-France. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* 323(IIa), 1996 : 373-9.
- Friedli H, Lötscher H, Oeschger H, Siegenthaler U, Stauffer B. Ice core record of the ¹³C/¹²C ratio of atmospheric CO₂ in the past two centuries, *Nature* 1986 ; 324 : 237-8.
- Graedel TE, Bates TS, Bouwman AF, Cunnold D, Dignon J, Fung I, Jacob DJ, Lamb BK, Logan JA, Marland G *et al.* A compilation of inventories of emissions to the atmosphere. *Global Biogeochemical Cycles* 1993 ; 7 : 1-26.
- Heaton THE. ¹⁵N/¹⁴N ratios of NO_x from vehicle engines and coal-fired power stations. Anonymous. *Tellus* 1990 ; 42B : 304-7.
- Hong S, Candelone JP, Patterson CC, Boutron CF. History of ancient copper smelting pollution during roman and medieval times recorded in Greenland ice. *Science* 1996.
- Keeling CD, Bacastow RB, Carter AF, Piper SC, Whorf TP, Heimann M, Mook WG, Roeloffzen H. A three-dimensional model of atmospheric CO₂ transport based on observed winds: 1. Analysis of observational data. In: Aspects of climate variability in the Pacific and the Western Americas. Peterson 1989 : 165-236.
- Kelly WR, Ondov JM. A theoretical comparison between intentional elemental and isotopic atmospheric tracers. *Atmospheric Environment* 1990 ; 24A : 467-74.
- McLaren R, Singleton DL, Lai JYK, Khouw B, Singer E, Wu Z, Niki H. Analysis of motor vehicle sources and their contribution to ambient hydrocarbon distributions at urban sites in Toronto during the southern Ontario oxidants study. *Atmospheric Environment* 1996 ; 30 : 2219-32.
- Maring H, Settle DM, Buat-Ménard P, Dulac F, Patterson CC. Stable lead isotope tracers of air mass trajectories in the Mediterranean region. *Nature* 1987 ; 300 : 154-56.
- Monna F, Lancelot J, Croudace IW, Cundy AB, Lewis JT. Pb isotopic composition of airborne particulate material from Fance and the Southern United Kingdom: Implications for Pb pollution sources in urban areas. *Environmental Science & Technology* 1997 ; 31 : 2277-86.
- Moore H. The isotopic composition of ammonia, nitrogen dioxide and nitrate in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 1977 ; 11 : 1239-43.
- Murozumi M, Chow TJ, Patterson CC. Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochemica Cosmochemica Acta* 1969 ; 33 : 1247-94.
- Patterson CC, Settle DM. Magnitude of lead flux to the atmosphere from volcanoes. *Geochemica Cosmochemica Acta* 1987a ; 51 : 675-81.

- Patterson CC, Settle DM. Review of data on eolian fluxes of industrial and natural lead to the lands and seas in remote regions on a global scale. *Marine Chemistry* 1987b ; 22 : 137-62.
- Petit D. Études sur la pollution de l'environnement par le Pb en Belgique. Les isotopes stables du plomb en tant qu'indicateurs de son origine. Thèse de 3^e cycle. Université Libre de Bruxelles, 1977.
- Rosman KJR, Chilsom W, Boutron CF, Candelone JP, Hong S. Isotopic evidence to account for changes in the concentration of lead in Greenland snow between 1960 and 1988. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1990 ; 58 : 3265-9.
- Roy S. Utilisation des isotopes du Pb et du Sr comme traceurs des apports anthropiques et naturels dans les précipitations et les rivières du bassin de Paris. Thèse de 3^e cycle. Université Paris 7 – IPGP, 1996.
- Roy S, Négrel P. A Pb and trace element study of rainwater from the Massif Central (France). *The Science of the Total Environment* 2001 ; 277 : 225-39.
- Seinfeld JH, Pandis SN. In *Atmospheric chemistry and physics* 1997.
- Settle DM, Patterson CC, Turekian KK, Cochran JK. Lead precipitation fluxes at tropical oceanic sites determined from ^{210}Pb measurements. *Journal of Geophysical Research* 1982 ; 87 : 8857-69.
- Suttie ED, Wolff EW. Seasonal input of heavy metals to Antarctica snow. *Tellus* 1992 ; 44B : 351-7.
- Talbot RW, Andren AW. Relationships between Pb and ^{210}Pb in aerosol and precipitation at a semiremote site in Northern Wisconsin. *Journal of Geophysical Research* 1983 ; 88 : C11.
- Veron A, Church TM, Patterson CC, Erel Y, Merrill JT. Continental origin and industrial sources of trace metals in the Northwestern Atlantic troposphere. *Journal of Atmospheric Chemistry* 1992 ; 14 : 339-51.
- Widory D, Javoy J. The carbon isotope composition of atmospheric CO_2 in Paris. *Earth and Planetary Science Letters* 2003 : 289-98.
- Widory D, Roy S, Le Moullec Y, Goupil G, Cocherie A, Guerrot C. 2004. The origin of atmospheric particles in Paris: a view through carbon and lead isotopes. *Atmospheric Environment* 2004 ; 38 : 953-61.
- Widory D. Lead isotopes decipher multiple origins within PM_{10} in the atmosphere of Paris. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 2006 ; 42(1) : 97-105.
- Widory D, Forti L, Jouette P, Le Bihan O, Le Moullec Y, Le Souffache L, Montagne X, Ravelomanantsoa H. Les aérosols ($\text{PM}_{2,5}$) en milieu urbain : origine et quantification des contributions des différentes sources par une approche multi-isotopique (C, N, Pb, Sr). Rapport BRGM/RP-55286-FR. 2007a.
- Widory D, Petelet-Giraud E. Coupling cadmium and zinc isotopes to decipher the origin of these elements in PM_{10} in the atmosphere of Paris. En préparation. 2007b.
- Widory D. Nitrogen isotopes: tracers of origin and processes affecting PM_{10} in the atmosphere of Paris. *Atmospheric Environment* 2007c ; 41(11) : 2382-90.