



ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA TERRE



Sujet proposé pour un début de contrat en Septembre 2013

TITRE du SUJET : *L'apport des isotopes du soufre dans des mousses (*Racomitrium lanuginosum* (Hedw.) Brid) comme bioindicateurs des sources et processus de la pollution atmosphérique*

Directeur :

Cartigny Pierre (DR) cartigny@ipgp.fr

Co-directeur :

Widory David (Pr), widory.david@uqam.ca

Equipe d'accueil :

IPGP- Equipe de Géochimie des Isotopes Stables UMR7154
Dépt des Sciences de la Terre et de l'Atmosphère, Université du
Québec à Montréal, Canada

Financement : **Contrat doctoral MESR attribué via le FFCR**

*Plus de renseignement voir : <http://ed109.ipgp.fr>, Rubrique : Offres_de_thèse
Il est indispensable de faire acte de candidature sur le site de l'Ecole doctorale*

Développement du Sujet

Il a été montré que le flux de soufre (S) dérivant des activités anthropiques a dépassé dans l'atmosphère les apports naturels. Or le S est un des polluants centraux dans les phénomènes de dépôts acides observés depuis le début du 20^{ème} siècle (Brimblecombe *et al.*, 1989). Présentement, de nombreuses études se sont penchées sur les perturbations du cycle biogéochimique du S par ces apports atmosphériques (Puig *et al.*, 2008). Le S dans les aérosols peut être d'origine primaire (combustion, naturel) ou secondaire (sulfate d'ammonium, gypse, sulfates variés). La phase porteuse principale est l'ion sulfate (SO_4^{2-}).

Les sulfates dans les aérosols atmosphériques sont comprises dans la fraction fine, avec des tailles comprises entre 0.1 et 1 μm , et sont particulièrement concentrées dans les zones urbanisées. Elles contribuent aux pluies acides, causent des irritations des poumons et sont parmi les responsables majeures des phénomènes de smog.

La majeure partie des sulfates des aérosols atmosphériques dérivent de l'oxydation du dioxyde de soufre (SO_2) produit par la combustion des énergies fossiles. Les activités industrielles n'en sont pas l'unique source : les aérosols naturels, principalement poussières, sels marins et autres composés d'origine marine existent, mais leurs concentrations dans l'atmosphère sont restées pratiquement constante au cours du temps.

L'analyse isotopique en soufre des aérosols atmosphériques est un outil établi pour identifier les sources de S dans l'atmosphère, estimer les facteurs d'émission et tracer l'extension de l'impact des rejets anthropiques dans les écosystèmes. Les aérosols primaires conservent la signature isotopique de leur source. Les compositions isotopiques des sulfates secondaires dépendent de la

composition isotopique du précurseur SO₂ et des différents processus d'oxydation. Celles-ci peuvent donc être utilisées pour identifier les voies d'oxydation à partir desquelles les sulfates sont formés. Néanmoins, le calcul de la contribution des voies homogènes et hétérogènes d'oxydation dépend fortement du fractionnement isotopique associé à chacune d'elles.

L'originalité de cette thèse repose sur le couplage des fractionnements dépendants de la masse (FDM) et des fractionnements indépendants de la masse (FIM) du soufre. L'intérêt croissant pour les analyses multi-isotopes a été accentué par la récente mise en évidence de FIM dans les enregistrements géologiques (Young *et al.*, 2002 ; Farquhar et Wing, 2003). Une signature isotopique FIM du S non nulle est produite par de réactions photochimiques, rendant celle-ci un outil parfait du traçage des sources de S. Une fois cette signature acquise par un réservoir, elle reste préservée sauf dans le cas d'addition de S avec une signature FIM différente.

En 2002, Thiemens a montré que l'étude des FDM et FIM des isotopes de l'oxygène et du soufre durant l'émission, le transport et l'oxydation du SO₂ dans l'atmosphère était un outil indépendant important pour étudier ses changements physiques et chimiques dans l'atmosphère après les éruptions volcaniques.

Le travail s'appuie sur une série d'échantillons en partie déjà disponibles et/ou de contacts/partenariats avec différentes entreprises canadiennes/françaises bien établis.

La thèse s'articulera suivant trois axes et s'appuiera sur des

1- Caractérisation chimique/isotopique des émissions des sources potentielles de pollution atmosphérique. Cette phase reposera sur une collaboration déjà établie avec la RATP, l'IFPEN et EDF en France (les échantillons d'études antérieures ou actuelles effectuées par D. Widory seront mis à disposition du doctorant), et la STM, Hydro Québec, Rio Tinto Alcan au Canada.

2- Caractérisation chimique/isotopique de prélèvements de PM₁₀ (analyses à l'IPGP) effectués en air ambiant dans les villes de Paris et Montréal. Cette reposera sur une collaboration déjà établie avec le LHVP, l'INERIS en France et la Ville de Montréal au Canada.

3- Modélisation des rétro-trajectoires des aérosols prélevés. Cette phase sera effectuée au sein du Département des Sciences de la Terre et de l'Atmosphère (auquel appartient D. Widory) et permettra de mieux contraindre l'origine géographique des PM₁₀ analysées.

*RATP : Régie Autonome des Transports Parisiens; LHVP : Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris; INERIS : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques; IFPEN (ex IFP) Institut Français du Pétrole et des Energies Nouvelles; EDF : Electricité de France; STM : Société de Transport de Montréal.

Note : Il s'agit d'une thèse en co-tutelle avec double-diplôme, le/la candidat(e) passant env. la moitié du temps dans chacune des deux universités.